

SÉRIE A, N° 1432

N° D'ORDRE :

2296

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HUBERT CERF- de MAUNY

Assitant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — SUR UNE MÉTHODE DE PRÉPARATION DE POLYAMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Juillet 1933 devant la Commission d'Examen

MM. E. BLAISE

Président.

DARMOIS

M^{me} RAMART-LUCAS } *Examineurs.*

ÉDITIONS DES « LECTURES DU MÉDECIN »
PARIS

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549907_0004

SÉRIE A, N° 1432

N° D'ORDRE :

2296

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HUBERT CERF- de MAUNY

Assitant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — SUR UNE MÉTHODE DE PRÉPARATION DE POLYAMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Juillet 1933 devant la Commission d'Examen

MM. E. BLAISE

Président.

DARMOIS

M^{me} RAMART-LUCAS

} *Examineurs.*

ÉDITIONS DES « LECTURES DU MÉDECIN »
PARIS

—
1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*. Physique du globe.

Doyen honoraire.... MOLLIARD,

H. LE CHATELIER.

H. LEBESGUE.

A. FERNBACG.

Professeurs honoraires

A. LEDUC.

Emile PICARD.

Remy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.

A. DEREIMS.

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.

P. JANET..... Electrotechnique générale.

F. WALLERANT..... Minéralogie.

P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.

M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Emile BOREL..... Calcul des probabilités et Phys. mathém.

H. ABRAHAM..... Physique.

M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.

E. CARTAN..... Géométrie supérieure.

Gabriel BERTRAND... Chimie biologique.

Jean PERRIN..... Chimie physique.

L. LAPICQUE..... Physiologie générale.

M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.

G. URBAIN..... Chimie générale.

I. MARCHIS..... Aviation.

E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformations.

A. COTTON..... Physique générale.

J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.

Charles FABRY..... Physique.

R. LESPIEAU..... Théories chimiques.

P. PORTIER..... Physiologie comparée.

Charles PÉREZ..... Zoologie.

É. BLAISE..... Chimie organique.

P.-A. DANGEARD..... Botanique.

Léon BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.

E. RABAUD..... Biologie expérimentale.

G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.

Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.

V. AUGER..... Chimie appliquée.

P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.

O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.

Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.

L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.

Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.

Ch. JACOB..... Géologie.

P. PASCAL..... Chimie minérale.

E. ESCLANGON..... Astronomie.

H. BÉNARD..... Mécanique expérimentale des fluides.

C. MAUGUIN..... Minéralogie.

L. BLARINGHEM..... Botanique.

A. GUILLIERMOND... Botanique (P. C. N.).

A. DENJOY..... Mathématiques générales.

A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).

H. BEGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.

De BROGLIE..... Théories physiques.

FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.

PAUTHENIER... Physique (P. C. N.)q

VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.

LABROUSTE..... Physique du Globe.

FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).

PRENANT..... Zoologie.

P. JOB..... Chimie générale.

CHRÉTIEN..... Optique appliquée.

BOHN..... Zoologie (P. C. N.).

COMBES..... Sciences naturelles (P. C. N.).

GARNIER..... Mécanique rationnelle.

PÉRÉS..... Mécanique des fluides.

LAUGIER..... Physiologie générale.

TOUSSAINT..... Technique Aéronautique.

HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).

M. CURIE..... Physique (P. C. N.).

E. PÉCHARD.... Chimie (Enseig^t P. C. N.).

A. GUILLET.... Physique.

M. GUICHARD.... Chimie minérale.

A. MICHEL-LÉVY. Pétrographie.

H. MOUTON.... Chimie physique.

L. DUNOIXER... Optique appliquée.

M. JAVILLIER... Chimie biologique.

ROBERT-LÉVY... Zoologie.

A. DEBIERNE... Radioactivité.

E. DARMOIS... Physique.

G. BRUHAT.... Physique.

F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).

L. JOLEAUD.... Paléontologie.

M. FQÉCHET.... Calcul des Probabilités et Physiques mathémat.

M^{me} RAMART LUCAS Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON CHER MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR E.-E. BLAISE

*Témoignage profondément respectueux
et reconnaissant.*

A MES PARENTS

INTRODUCTION

La préparation de corps possédant deux fonctions amine primaire ne présente pas de difficultés particulières. Des diamines 1.2 ont été préparées d'abord par HOFMAN par action de l'ammoniac sur les composés dihalogénés correspondants, puis par GABRIEL en utilisant la phtalimide potassée ; N. W. DEMIANOW (1) et K. SSIDORENKO (2) ont réduit des oximes par le sodium et l'alcool ou encore par le zinc et l'acide chlorhydrique. Enfin, A. WINDAUS, DORRIES et JENSEN (3) ont hydrogéné par le platine colloïdal des imidazols. Nous signalerons aussi les travaux de Otto EISLEB, HOLFEIN, TAUNUS et Gustav EHRHARDT (4) qui obtiennent des diamines par hydrogénation de mélanges d'aminocétones et d'ammoniac.

Une méthode de préparation systématique de diamines 1.2 dont les deux fonctions aminées sont de degrés différents, a été exposée par HANS REIHLEN, G. v. HESLING, W. HÜHN et E. WEINBRENNER (5), par hydrogénation d'acétylaminonitriles ; mais ces auteurs rencontrent certaines difficultés, notamment pour l'acétylation de ces corps avant réduction.

Louis HENRY (6) d'une part, et DUDEN BOCK et RIED (7) d'autre part, ont condensé le nitrométhane avec le formol et la pipéridine, ainsi qu'avec le formol et la dimé-

(1) C. 1901 II p. 333.

(2) C. 1907 I p. 399.

(3) Ber. 54 (1921) p. 2745.

(4) C. 1932 II p. 739 D. R. P. 551 436 KL 129 de l'I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt.

(5) Liebig's Annal. 493 p. 20.

(6) Ber. 38 (1905) II p. 2027.

(7) Ber. 38 (1905) II p. 2036.

thylamine. Ils ont ainsi obtenu des polyamines nitrées, qui, par réduction du groupe NO^2 , conduisent à des polyamines possédant une fonction amine primaire. Ces recherches ont mis en évidence que la présence d'un groupe nitré lié à un carbone dans la molécule d'un carbure aliphatique, peut déterminer une mobilité des hydrogènes liés à ce même atome de carbone. Un tel hydrogène mobile, est capable de se condenser avec le formol et une amine avec élimination d'une molécule d'eau.

Nous avons songé à établir une méthode générale de préparation de polyamines en utilisant la condensation de carbures nitrés possédant un ou plusieurs hydrogènes mobiles, avec une aldéhyde et une amine, les travaux de DUDEN ont montré que dans le nitrométhane, qui possède trois hydrogènes mobiles, deux atomes d'hydrogène seulement entraient en jeu dans la condensation avec le formol et une amine, en donnant une amine nitrée de type général :



La réduction de tels corps peut conduire à une triamine 1. 2. 3 possédant une fonction amine primaire.

Avec un carbure aliphatique supérieur possédant le groupement $\text{CH}^2 \text{NO}^2$ on devait s'attendre à n'obtenir que des amines nitrées de type général :

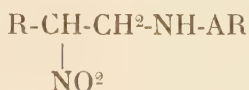


qui, par réduction, donneraient des diamines.

Enfin des carbures aliphatiques nitrés sur un carbone secondaire, ne pourraient vraisemblablement pas mettre en œuvre leur hydrogène et fournir des monoamines nitrées, dont la réduction aurait donné des diamines possédant une fonction amine primaire et une fonction amine tertiaire. D'autre part, il était intéressant de rechercher

si on pouvait dans la condensation avec le formol et une amine, remplacer le carbure aliphatique par un carbure aromatique nitré en chaîne latérale. Enfin on pouvait espérer généraliser cette méthode de préparation de polyamines en faisant varier la fonction de l'amine utilisée, ainsi que la nature de l'aldéhyde.

DUDEN BOCK et RIED ont montré que l'action de l'eau d'aniline sur la base nitrée qu'ils avaient préparée, détermine un échange des deux radicaux diméthylamino par des radicaux anilino. Il nous a paru intéressant de généraliser cette réaction curieuse pour préparer des amines nitrées de type :



Une amine nitrée à fonction amine tertiaire peut ainsi conduire à une amine nitrée à fonction amine secondaire. Par réduction on aura une amine primaire-secondaire arylée à l'azote.

Les recherches que nous avons entreprises seront exposées ici de la façon suivante :

Dans la première partie, nous traiterons de la condensation du nitrométhane avec la formaldéhyde et diverses amines (diéthylamine, amines secondaires aromatiques, amines primaires aliphatiques et aromatiques, ammoniac et ses dérivés).

Dans la deuxième partie, nous exposerons les différents essais que nous avons faits pour condenser le nitrométhane avec diverses aldéhydes et la diéthylamine.

La troisième partie sera consacrée à l'étude des condensations que nous avons réalisées entre divers carbures aliphatiques mononitrés, la formaldéhyde et une amine secondaire : diéthylamine et pipéridine.

Dans la quatrième partie, nous indiquerons les condensations mettant en jeu la formaldéhyde et la diéthylamine d'une part, et d'autre part des carbures nitrés

possédant le groupement CHNO^2 , et des carbures aromatiques nitrés en chaîne latérale.

Enfin, dans la cinquième partie, nous avons étudié la substitution de différents groupes aminés dans les amines nitrées que nous avons préparées.

Nos conclusions montreront les idées générales qui nous semblent découler de l'ensemble de nos recherches.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne, sous la direction de notre savant Maître, Monsieur le Professeur E. E. BLAISE. Nous lui adressons nos sentiments de reconnaissante et respectueuse gratitude pour les conseils éclairés et l'appui constant qu'il n'a cessé de nous prodiguer avec bienveillance, et qui nous ont permis de terminer ces recherches.

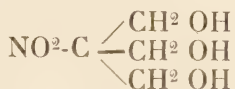
Nous remercions également Mademoiselle M. MONTAGNE, Chef de Travaux, pour les encouragements et les conseils qu'elle nous a fournis au cours de ce travail.

PREMIERE PARTIE

CONDENSATION DU NITROMÉTHANE AVEC LA FORMALDEHYDE ET UNE AMINE

Généralités

Louis HENRY (1) a condensé une molécule de nitrométhane avec une solution aqueuse de trois molécules d'aldéhyde formique ; il a ainsi formé le triméthylolnitrométhane.



Cette combinaison montre que les trois hydrogènes liés au carbone dans la molécule du nitrométhane sont capables de réagir de la même manière. De telle sorte que, en condensant le nitrométhane avec le formol et la pipéridine, HENRY prévoyait qu'une molécule de nitrométhane réagirait avec trois molécules de formol et trois molécules de pipéridine. Il avait ainsi attribué au corps cristallisé résultant de cette condensation, la formule $\text{NO}^2 - \text{C} (\text{CH}^2 - \text{NC}^5 \text{H}^{10})^3$

DUDEN, reprenant ces expériences put conclure un peu plus tard que la constitution de ce produit était représentée par la formule : $\text{NO}^2 - \text{CH} (\text{CH}^2 - \text{NC}^5 \text{H}^{10})^2$ et Louis HENRY se rallia aux conclusions de DUDEN.

Par conséquent, dans cette réaction deux hydrogènes seulement du nitrométhane entrent en jeu.

De même, lorsque DUDEN BOCK et RIED (3) conden-

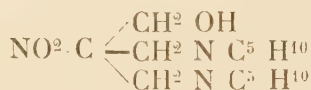
(1) Cr 121 (1895 II) p. 200.

(2) Ber. 38 1905 II p. 2027

(3) Ber. 38 1905 II p. 2036.

sèrent le nitrométhane avec le formol et la diméthylamine, ils obtinrent le bis-diméthylaminonitropropane, corps résultant de la réaction d'une molécule de nitrométhane avec deux molécules de formol et de diméthylamine. Ici encore un hydrogène du nitrométhane demeurerait libre.

Louis HENRY en ajoutant à une solution alcoolique diluée de dipiperidino-nitropropane une solution aqueuse de formol, a obtenu un corps qu'il représente par le schéma :



Une molécule de dipiperidinonitropropane a donc retenu une molécule de formol pour former ce que HENRY appelle « le produit de réaction mélangé », et qu'il estime être la forme la plus stable. Il obtient un isomère de position de ce corps en mettant en contact une ou deux molécules de pipéridine avec le produit de la réaction de trois molécules de formol et d'une molécule de nitrométhane.

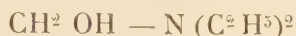
Dans ses divers mémoires, HENRY mentionne les corps qu'il fait entrer en jeu, mais n'indique pas le mode opératoire précis, pas plus qu'aucun rendement.

DUDEN BOCK et RIED préparent le bisdiméthylaminonitropropane par action du nitrométhane sur une solution aqueuse de méthyloldiméthylamine ; ils accusent un rendement de 50 à 60 %.

Nous nous sommes proposé de condenser le nitrométhane avec la formaldéhyde et une amine secondaire ; nous avons essayé successivement : la diéthylamine, la méthylaniline, et la diphénylamine.

Nos condensations avec la diéthylamine ont pleinement réussi, et nous sommes arrivés à les effectuer avec un rendement théorique. Nos différents essais nous ont permis d'étudier le mécanisme de la réaction. La for-

maldéhyde agit d'abord sur la diéthylamine pour fournir la méthyloldiéthylamine



ce corps se combine ensuite avec le nitrométhane ; une molécule d'eau s'élimine, et on obtient le bisdiéthylaminonitropropane : $2 \text{ CH}_2 \text{ OH} - \text{N} (\text{C}^2 \text{ H}_5)^2 + \text{NO}^2 \text{ CH}_3 \longrightarrow \text{NO}^2 - \text{CH} [\text{CH}_2 - \text{N} (\text{C}^2 \text{ H}_5)^2]^2 + 2 \text{ H}^2 \text{ O}$.

Nous avons réussi cette préparation avec un rendement intégral en opérant à une température comprise entre 0° et 15°. Dans ces conditions la méthyloldiéthylamine est stable, et il s'élimine facilement avec le nitrométhane une molécule d'eau. Nous opérons avec des solutions aqueuses à 33 % afin d'éviter une réaction trop vive. En effet, la méthyloldiéthylamine, sauf en présence d'un très grand excès de formaldéhyde, se transforme par chauffage en méthylène bisdiéthylamine (1) qui ne réagit pas avec le nitrométhane. C'est cette remarque qui a dirigé tous nos essais.

Une autre voie nous a donné aussi le rendement théorique : en faisant agir le triméthylolnitrométhane sur une solution aqueuse à 33% de diéthylamine, nous avons obtenu la même base nitrée que par l'action du nitrométhane sur le méthyloldiéthylamine. Nous n'avons pas rencontré, comme HENRY, un « produit de réaction mélangé » analogue à celui qu'il a décrit. Enfin, nous avons aussi fait agir les uns sur les autres les trois corps : formol, nitrométhane, et diéthylamine sous forme de chlorhydrate. Nous avons utilisé le chlorhydrate de diéthylamine, et non la diéthylamine libre, afin d'éviter la formation de méthylènebisdiéthylamine, que nous avons signalée précédemment. Dans ces conditions, la réaction est beaucoup plus difficile ; il faut chauffer, et les rendements sont très médiocres.

(1) Bull. Acad. royale de Belg 3^e série XXVI p. 204.

Nos tentatives de condensation du triméthylolnitrométhane avec le chlorhydrate de diéthylamine ont été infructueuses ; nous n'avons pu obtenir aucune combinaison.

L'ensemble de nos essais montre que la réaction s'effectue beaucoup plus facilement avec une amine libre qu'avec un de ses sels, et que les rendements s'améliorent quand on abaisse la température de la réaction. Ceci se conçoit aisément ; car les bases nitrées fournies par ces réactions sont très fragiles.

Nous avons tenté une même série d'essais pour condenser le nitrométhane, le formol et la méthylaniline, mais nous n'avons formé que du méthylène-bisméthylaniline. Aucune de nos tentatives avec la diphénylamine n'a abouti. Celles que nous avons faites pour condenser le nitrométhane avec la formaldéhyde et diverses amines primaires, ainsi qu'avec l'ammoniaque ou ses dérivés, (urée, phtalimide, benzamide) sont également demeurées infructueuses.

La réduction du bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane permettrait d'obtenir une triamine possédant deux fonctions amine secondaire et une fonction amine primaire. DUDEN, BOCK et RIED (1) avaient réduit, sans préciser le rendement, le bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane par le chlorure stanneux, en solution aqueuse chlorhydrique. Notre base, sensible à l'action de l'eau et à celle de la chaleur, ne se laisse réduire selon cette méthode qu'avec de mauvais rendements.

Nous avons tenté la réduction catalytique du bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane en présence d'oxyde de platine réduit ; la réduction est très lente, probablement parce que le catalyseur s'empoisonne, et le rendement n'est pas satisfaisant.

L'emploi de l'amalgame d'aluminium en milieu étheré,

(1) loc. citée.

comme agent réducteur, nous a fourni bisdiéthylamino 1.3 amino 2 propane, avec un bon rendement.

Nous avons mis en évidence par des dosages alcalimétriques en présence d'indicateurs colorés convenables, la différence de basicité qui existe entre les fonctions amine tertiaire et la fonction amine primaire possédée par cette triamine.

Nous avons réussi aussi à faire ressortir la différence de basicité de ces fonctions en préparant deux chloroplatinates différents : dans l'un, la molécule de chlorure de platine salifie les deux fonctions amine tertiaire, tandis que la fonction amine primaire est salifiée par l'acide chlorhydrique seul ; dans l'autre, toutes les fonctions basiques sont liées au platine.

Par éthylation, d'après la méthode de SKITA (1) de la fonction amine primaire du bisdiéthylamino 1.3 amino 2 propane, nous avons obtenu une triamine possédant trois fonctions amine tertiaire identiques.

Pour terminer l'étude du bisdiéthylamino 1.3 amino 2 propane, nous l'avons soumis à l'action de l'acide nitreux naissant. LINNEMAN (2), FREUNS et HERMANN (3), et DEMIANOFF et BOUCHNIKOFF (4) soumettant des amines primaires à l'action de ce réactif, ont remplacé le groupe NH_2 par le groupe OH . Dans d'autres cas, MEYER (5), Jeanne LÉVY et Paul GALLAIS (6) ont observé la formation de carbures éthyléniques.

Leslie HELLERMANN, COHN et HORN (7) ont obtenu : tantôt des alcools, en milieux aqueux, tantôt, le carbure éthylénique, en milieu anhydre. Ici interviennent les

(1) *Ber.* LXIII p. 38 (1930) ; LXI p. 1682.

(2) *Liebig's Annal.* (1872) t. 161 p. 43.

(3) *D. Chem. Ges.* (1891) t. 33 p. 195.

(4) *Journ. Soc. Chim. Russe* (1901) t. 33. p. 279.

(5) *D. Chem. Ges.* (1876) t. 9 p. 535 ; (1877) t. 10 p. 135.

(6) *Bull. Soc. Chim.* (1927) t. 37.

(7) *Journ. Amer. Soc.* (1928) vol 50 N° 6 p. 1716.

températures de chauffage ; c'est ce qu'ont montré Jeanne LÉVY, Paul GALLAIS et Dinah ABRAGAM (1).

Enfin de nombreux auteurs avaient observé des transpositions moléculaires.

Tous ces chercheurs avaient effectué leurs recherches sur des monoamines primaires ; il était intéressant d'étudier l'action de l'acide nitreux sur la polyamine de structure fragile que nous avons préparée. Nous avons constaté que l'action de l'acide nitreux sur le bisdiéthylamino 1.3 amino 2 propane nous conduit à des produits de coupure de la chaîne carbonée, et à un corps qui présente toutes les propriétés du bisdiéthylamino 1.3 nitrosoamino 2 propane. C'est la première fois, du moins à notre connaissance, que l'on a réussi à préparer, en série aliphatique, un dérivé nitrosé de la fonction amine primaire.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (1928) t. 43 p. 868.

CHAPITRE I

CONDENSATION DU NITROMÉTHANE AVEC LE FORMOL ET LA DIETHYLAMINE

§ 1 Préparation du nitrométhane

Pour obtenir des quantités assez importantes de nitrométhane pur, nous nous sommes adressés à la méthode de WILHEM STEINKOPF (1) perfectionnée par Georg KIRCHHOFF (2) et que nous avons légèrement modifiée en concentrant davantage les solutions :

On dissout 1.000 gr. d'acide monochloracétique cristallisé dans 1.500 cc. d'eau, et on neutralise sur phthaléine par du carbonate de sodium en poudre fine. Enfin, on ajoute 700 gr. de nitrite de sodium en solution aqueuse à 50 %.

On place la dixième partie de ce mélange réactionnel dans un ballon de cinq litres, on porte à l'ébullition, et on fait passer en même temps un courant de vapeur d'eau. Le reste du mélange est introduit par petites portions successives pour obtenir un entraînement continu du nitrométhane. Quand tout a été versé, on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne passe plus de nitrométhane avec la vapeur d'eau.

Le nitrométhane recueilli est décanté et séché sur chlorure de calcium. Les eaux d'entraînement sont saturées de chlorure de sodium et décantées.

Après distillation, le rendement est de 54 % en nitrométhane pur.

1) Ber. 41 III 1908 p. 4467

2) Ber. 42 III 1909 p. 3438.

Condensation du nitrométhane avec la méthyloldiéthylamine

Nous avons préparé la méthyloldiéthylamine selon la méthode indiquée par HENRY (1) :

A une solution de 15 gr. de diéthylamine dans 30 gr. d'eau, refroidie à 0°, on ajoute goutte à goutte 20 cc. d'une solution de formol à 40 %. L'on obtient ainsi une solution aqueuse de monométhyloldiéthylamine.

Ce corps peut être isolé à l'état sec par saturation de sa solution aqueuse avec du carbonate de potassium, extraction à l'éther et évaporation de cet éther préalablement séché, à basse température. Il se décompose par chauffage en formol et méthylènebisdiéthylamine.

Nous opérons avec la solution aqueuse de méthyloldiéthylamine. Alors qu'elle est encore glacée, nous lui ajoutons d'un seul coup 6 gr. de nitrométhane, et nous agitons de temps en temps en laissant la température du mélange s'élever d'elle-même. Il faut éviter tout chauffage qui provoquerait une résinification partielle de base nitrée. La condensation est à peu près terminée en trois heures. On obtient finalement une couche huileuse surnageant un liquide limpide incolore.

Le rendement est théorique ; la base distillée intégralement à 115° sous 5 mm, sans altération, en atmosphère d'azote. Elle peut même, préparée de cette façon, être redistillée.



Le bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane est un liquide huileux, jaune clair, à odeur faiblement basique, insoluble dans l'eau et les alcalis, mais soluble dans les acides. Ce corps se conserve très longtemps en solution étherée sèche, mais un temps limité à l'état pur, même à l'abri de l'air et de la lumière, surtout s'il a été distillé.

1) HENRY Bull. Acad. royale de Bel. 3^e série 28 1894 p. 374,

Les analyses nous ont donné les chiffres suivants :

Dosage d'azote (Dumas). Poids de substance : 0,1574 gr ; volume d'azote : 25, 2 cc à 20° ; pression barométrique : 749, 6 mm à 18°.

Trouvé N % = 18, 14

Calculé pour $C^{11} H^{25} N^3 O^2$ N % = 18, 2

Combustion : Poids de substance : 0, 3316 ; poids de CO^2 : 0, 6928 gr ; poids de H^2O : 0, 3230 gr. ;

Trouvé : C % = 57,0 H % = 10, 9

Calculé pour $C^{11} H^{25} O^2 N^3$ C % = 57, 2 H % = 10, 8

Dosage alcalimétrique : (titrage en retour, en présence d'hélianthine). Poids de substance : 0, 250 gr.

Vol HCl n 10 : 21, 9 cc.

Poids moléculaire trouvé (pour 2 fonction2 aminées) : 227

Poids moléculaire calculé pour $C^{11} H^{25} O^2 N^3$: 231.

Chloroplatinate. Il se forme immédiatement lorsqu'on mélange les solutions chlorhydriques de 1 gr. de $Pt Cl^6 H^2, 6 H^2 O$ avec 0,7 gr. de base nitrée (quantités équimoléculaires). On fait cristalliser le chloroplatinate dans l'eau chlorhydrique ; il se décompose à 231° environ (au bain sulfurique).

Analyse (Dosage de Platine). Poids de substance : 0,2071 gr.

Poids de platine : 0, 0622 gr.

Trouvé Pt % : 30,02

Calculé pour $Pt C^6 H^2, C^{11} H^{25} O^2 N$: Pt % : 30, 2

Picrate. Nous l'avons formé en solution alcoolique ainsi que dans le benzène déthiophéné, mais nous n'avons jamais pu l'obtenir à l'état cristallin.

3. — Condensation du nitrométhane avec le formol et le chlorhydrate de diéthylamine

Nous avons chauffé au bain-marie à 65°-70° pendant cinq heures en agitant constamment :

56 gr. de chlorhydrate de diéthylamine

60 cc. d'une solution de formol à 40 %

36 gr. de nitrométhane ajoutés goutte à goutte pendant la durée du chauffage.

Après refroidissement du mélange, nous l'avons extrait à l'éther ; cet éther séché et chassé a laissé un résidu de 12 gr. 4 de nitrométhane non condensé.

La solution aqueuse a été alors alcalinisée avec de la potasse à l'alcool (30 gr.) dissoute dans son poids d'eau, en évitant tout échauffement. L'huile surnageante fut extraite à l'éther, cette solution étherée fut séchée sur le carbonate de potassium, et laissa un résidu de 76 gr. 4.

Ce liquide jaune distillé dans un courant d'azote sous une pression de 5 mm de mercure, nous a fourni 33 gr. 3 de base nitrée, formée avec un rendement de 29 % par rapport au nitrométhane entré en réaction. Le corps ainsi obtenu, souillé de traces de formol, ne peut être redistillé sans décomposition ; le formol et la diéthylamine, non condensés avec le nitrométhane, ont réagi l'un sur l'autre au moment du traitement de la solution aqueuse par la potasse, en donnant 23,8 gr de méthylène bisdiéthylamine, bouillant à 70° sous 19 mm que nous avons séparée comme tête de la distillation.

§ 4. Condensation du triméthylolnitrométhane avec la diéthylamine

Le triméthylolnitrométhane a été préparé selon la méthode de Louis HENRY (1) par mélange de trois molécu-

(1) Cr. 121(1895, II.) p. 210

les de méthanal en solution aqueuse avec une molécule de nitrométhane :

On ajoute comme catalyseur quelques traces de carbonate de potassium ; une réaction vive se produit, il faut éviter tout échauffement préjudiciable, et refroidir énergiquement. Finalement, il reste un liquide épais, sirupeux, incolore, qui, dans le vide sulfurique, cristallise au bout de quelques jours. Le point de fusion est de 158° - 159° . Le rendement est intégral.

Nous avons mélangé une molécule de triméthylolnitrométhane en solution aqueuse à 50 % avec deux molécules de diéthylamine en solution aqueuse à 33 %. La réaction s'effectue exactement comme dans le cas du nitrométhane avec la méthyloldiéthylamine ; le rendement est théorique.

Remarquons qu'ici nous obtenons encore le bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane. Au cours de la condensation, un groupe CH^2OH a donc été éliminé.

Le triméthylolnitrométhane ne se condense pas avec le chlorhydrate de diéthylamine, même par un chauffage de 20 heures au bain-marie bouillant.

Cette suite d'essais nous permet de constater, d'accord avec DUDEN BOCK et RIED, que le nitrométhane, bien qu'ayant trois hydrogènes, ne laisse entrer en réaction que deux d'entre eux avec la diéthylamine et le formol, pour former le bis diéthylamino 1.3 nitro 2 propane.

Les réactions qui font entrer en jeu la diéthylamine libre s'effectuent beaucoup plus facilement et avec un bien meilleur rendement que celles où nous avons tenté d'utiliser le chlorhydrate de diéthylamine.

De plus, vu la fragilité du corps obtenu, le produit est d'autant plus pur ; et le rendement, d'autant meilleur que la condensation s'est effectuée à température plus basse.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DU BIS-DIÉTHYLAMINO 1.3 NITRO 2 PROPANE

§ 1. — Par le chlorure stanneux

Nous avons tout d'abord essayé de réduire le bisdiéthylamino 1.3 nitro 2. propane par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, comme l'avaient fait DUDEN BOCK et RIED (1) pour le bisdiméthylaminonitropropane.

Nous avons opéré avec 40 gr de base nitrée, 85 gr de chlorure stanneux cristallisé, et 90 cc d'acide chlorhydrique pur. Après réduction, alcalinisation par la potasse jusqu'à redissolution du précipité d'hydroxyde d'étain, nous avons extrait à l'éther l'huile surnageante. Après avoir chassé le solvant, nous avons obtenu un résidu de 28 gr. Dans un de nos premiers essais par cette méthode, nous avons tenté l'entraînement par la vapeur d'eau ; mais l'amine formée, d'un poids moléculaire assez élevé, est peu entraînable.

Le produit de cette réduction a été distillé sous 7 mm en atmosphère d'azote ; nous avons obtenu un corps passant de 98° à 103°, dont le poids correspond à un rendement de 25 % par rapport à la base nitrée mise en jeu. A côté du produit désiré, il reste en effet une grande quantité de résine.

(1) Ber. 38 (1905 II) p. 2036.

§ 2. — Par Catalyse

Dans le but de diminuer la température du mélange pendant la réduction, nous avons essayé la réduction catalytique par l'hydrogène gazeux en présence d'oxyde de platine réduit (méthode d'Adams) (1).

Nous avons opéré sur 2,2 gr de base nitrée en solution alcoolique. L'absorption, favorisée par un léger chauffage, était de 100cc d'hydrogène par quinze minutes, au début. En quatre heures, la quantité théorique, soit 620cc d'hydrogène, fut absorbée. La solution a été alors acidifiée, puis évaporée à sec ; le résidu, repris par l'eau, alcalinisé et extrait à l'éther, nous a donné finalement 1,1 gr d'amine passant de 105° à 110° sous 10 mm en atmosphère d'azote, ce qui correspond à un rendement de 30 %.

§ 3. — Par l'amalgame d'aluminium

L'amalgame d'aluminium en milieu éthéré qui permet d'opérer la réduction à basse température nous a donné toute satisfaction. L'agent actif a été préparé en décupant par un peu de lessive de soude de l'aluminium pur en feuille de 5/100^e de mm d'épaisseur, coupé en très menus fragments, et les amalgamant par le bichlorure de mercure, ceci à deux reprises. Cet amalgame doit être employé dans le ballon même où il a été préparé. Nous avons conduit nos réactions de la façon suivante :

65 gr d'aluminium ont été amalgamés dans un ballon de cinq litres, lavés à l'eau, décantés, puis recouverts d'éther. Nous y avons ajouté 50 gr de bis-diéthylamino 1.3 nitro 2 propane dissous dans 100 gr. d'éther. La réduction commence aussitôt. Un réfrigérant très large et très efficace doit surmonter le ballon, car le reflux de l'éther est très important. Il faut maîtriser la violence de la réac-

(1) ADAMS, Organic synthèse, t. VIII, p. 16.

tion, quelques instants après son commencement, en plaçant le ballon dans la glace. L'aluminium se transforme en alumine assez volumineuse, et il est bon de rajouter un peu d'éther et quelques centimètres cubes d'eau, vers la fin de la réaction.

L'alumine est essorée, abondamment et minutieusement lavée à l'éther. La solution éthérée séchée sur carbonate de potassium sec, laisse un résidu à peine coloré correspondant au rendement de 80% en produit brut.

La première distillation a été effectuée sous un vide de 1/5 mm de mercure, et finalement, après rectification nous obtenons un rendement de 60% en produit pur.



Le bis-diéthylamino 1.3 amino 2 propane ainsi préparé est une huile incolore, visqueuse, à faible odeur basique, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solvants organiques. Elle est difficilement entraînable par la vapeur d'eau, altérable à l'air et à la lumière, mais cependant beaucoup plus stable que le produit nitré dont elle est issue. Cette triamine bout à 110° sous 10 mm en atmosphère d'azote. Elle est stable vis à vis des acides et des bases dilués, mais se décompose quand ils sont concentrés.

Analyses : *Dosage d'azote (Dumas)* Poids de substance : 0,0721 gr ; volume d'azote : 13, 1cc à 17° , pression barométrique : 756,8mm à 18°.

Trouvé N% : 20,87

Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{27}\text{N}^3$ N % : 20,9

Combustion : poids de substance : 0,2017 gr ; poids de H_2O :

0, 2017 gr ; poids de CO_2 : 0,4100 gr.

Trouvé : C% = 65,8 H% = 13,3

Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{27}\text{N}^3$: C% = 65,7 H% = 13,44

Dosages alcalimétriques. — Les trois fonctions ba-

siques du bisdiéthylamino 1.3 amino 2 propane ne sont pas égales. Lorsqu'on titre cette base en présence de bleu de bromophénol, elle se comporte comme une diamine, tandis qu'avec le rouge congo, les trois fonctions amine se manifestent. Il est vraisemblable que les deux fonctions amine tertiaire sont équivalentes et sont mises en évidence en présence de bleu de bromophénol.

Dosage en présence de bleu de bromophénol : Poids de triamine : 0,2385 gr. Vol. HCl N/10 : 23, 4cc. Poids moléculaire calculé pour deux fonctions amine : 204. Théorie : 201.

Dosage en présence de rouge congo : poids de substance : 0,2236 gr. Versé 32,2cc d'acide chlorhydrique décinormal pour un virage *progressif*. Si on admet que les trois fonctions amine réagissent, on trouve 208 pour le poids moléculaire. La théorie indique 201.

Chlorhydrate. — Par évaporation dans le vide d'une solution aqueuse chlorhydrique de triamine, ou bien en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution étherée anhydre de ce même corps, on obtient un trichlorhydrate cristallisé, mais très hygroscopique, dont on n'a pu déterminer le point de fusion.

Dosage de Cl (Volhardt) Poids de substance : 0,1667 gr. Solution de nitrate d'argent décinormale employée : 16.0 cc.

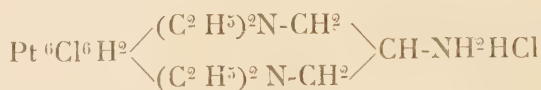
Trouvé Cl% : 34, 18.

Calculé pour $C^{14} H^{27} N^3, 3 HCl$ Cl% : 34,13.

Chloroplatinates. — Nous en avons obtenu deux : dans l'un, le platine se fixe sur deux groupes aminés dans l'autre, il se fixe sur les trois fonctions amine.

En mélangeant les solutions chlorhydriques de 1 gr de $Pt Cl^6$, 6 H^2O avec 0,4 gr de triamine (quantités équi-

moléculaires), nous obtenons un précipité immédiat de 1,2 gr de chloroplatinate qui, qui recristallisé dans l'eau chlorhydrique, a un point de décomposition, pris au bain sulfurique, de 190°.

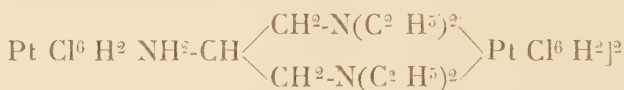


Dosage de Platine : poids de substance : 0,1970 gr ;
poids de platine : 0,0599 gr.

Trouvé Pt% : 30,4.

Calculé pour $\text{PtCl}^6 \text{H}^2$, HCl , $\text{C}^{11} \text{H}^{27} \text{N}^3$ Pt% : 30,2.

En mélangeant les solutions chlorhydriques de 1gr. de $\text{Pt Cl}^6 \text{H}^2$, $6 \text{H}^2 \text{O}$ avec 0,25 gr de triamine, (ce qui correspond à 3 molécules de $\text{Pt Cl}^6 \text{H}^2$ pour 2 molécules de triamine), nous avons obtenu un précipité cristallin de 1,2 gr de chloroplatinate



que nous avons fait recristaliser dans l'eau chlorhydrique. Son point de décomposition est de 220°, pris au bain sulfurique.

Dosage de platine : poids de substance : 0,1931 gr ;
poids de platine : 0,0696 gr.

Trouvé Pt% : 36,0.

Calculé pour $3 \text{Pt Cl}^6 \text{H}^2$, $2 \text{C}^{11} \text{H}^{27} \text{N}^3$ Pt% : 36,2

Ch'oraurate. — Le bis diéthylamino 1.3 amino 2 propane ne fournit qu'un seul chloraurate. Nous avons mis en présence en solution chlorhydrique, un mélange de deux molécule de chlorure d'or pour une molécules de triamine d'une part, et d'autre part un mélange de trois molécules de chlorure d'or pour une molécule de triamine.

Dans les deux cas, le chloraurate obtenu possède le même point de décomposition (177°), et il donne les mê-

mes résultats quant à la teneur en or. D'après l'analyse il répond à la formule :



Ce sel correspond donc au premier chloroplatinate que nous avons noté.

Dosage d'or : Poids de substance : 0,1953 gr ; poids d'or 0,0865 gr.

Trouvé Au % : 44, 2.

Calculé pour $2 \text{ Au Cl}^4 \text{H}, \text{C}^{11} \text{H}^{27} \text{N}^3$ Au % : 44, 7.

Picrate. — Nous avons versé une solution alcoolique de 1 gr. de triamine (1 moléc) dans une solution alcoolique chaude contenant 3 g. 3 d'acide picrique (3 moléc)

Un précipité apparaît immédiatement que nous avons essoré après refroidissement, soit 3, 3 gr. Ces cristaux jaunes sont insolubles dans tous les solvants, même à chaud. Pour les débarrasser de l'acide picrique libre qu'ils pouvaient retenir, nous les avons lavés à l'alcool chaud. Leur point de fusion est de 181° au bloc Maquenne.

Le pourcentage d'azote d'ans l'acide picrique et dans la triamine étant sensiblement le même, il n'était pas possible de déterminer par ce moyen si nous avions obtenu un dipicrate ou un tripicrate du bis-diéthylamino 1.3 amino 2 propane.

Nous avons néanmoins fait sa combustion, et nous avons dosé le nombre de molécules d'acide picrique que contenait cette molécule.

Combustion : Poids de substance : 0,2023 gr ; poids d'eau : 0,0760 ; poid de CO^2 : 0, 2913 gr.

Trouvé H% : 4,2 C% : 39,3.

Calculé pour $\text{C}^{29} \text{H}^{36} \text{O}^{21} \text{N}^{12}$: H% : 4,06 C% 39,22.

Dosage d'acide picrique : Nous avons utilisé la méthode de KNECHT et HILBERT (1) qui emploient le trichlo-

(1) Ber. 36 (1903) p. 166 et p. 1554.
Ber. 40 p. 3820.

rure de titane comme agent réducteur. On trouve actuellement avec une grande facilité dans le commerce des solutions aqueuses concentrées de trichlorure de titane. Ce sont celles que nous avons employées après les avoir diluées et dosées par un sel ferrique. Ces solutions diluées ne se conservent qu'un temps très court.

La réduction du groupe nitro par le trichlorure de titane se fait selon la réaction suivante :



On ajoute 0,1007 gr de picrate réduit en poudre très fine à 100 cc de TiCl_3 en solution aqueuse chlorhydrique titrée, et chauffée en atmosphère de CO_2 . Le tout est maintenu à 80° environ pendant cinq minutes, puis refroidi, et l'excès de trichlorure de titane est dosé par la solution ferrique qui avait précédemment servi à doser la solution de titane (indicateur : sulfocyanate de potasse).

Pour une molécule d'acide picrique (229), il faut 18 molécules de TiCl_3 (2772).

Nous avons utilisé dans notre dosage 0,094 gr. de TiCl_3 , qui correspondent à un poids d'acide picrique de :

$$\frac{0,229 \times 0,094 \times 100}{2,772} = 0,0778 \text{ gr. Ce chiffre ramené à}$$

$$100 \text{ donne : } \frac{0,0778}{1,007} = 0,0775.$$

Le chiffre théorique qui correspond à la salification des trois fonctions basiques par l'acide picrique est $\frac{687}{888} = 0,0774$.

Nous nous trouvons bien en présence du tripicrate

Dérivé paranitrobenzoylé.

Ce dérivé met en évidence la présence d'une fonction amine primaire. 1 gr de bis-diéthylamino 1.3 amino 2° propane émulsionné avec 6,25 cc de soude normale a été additionné de la quantité correspondante de chlorure de

paranitrobenzoyl à la température ambiante. Le mélange chauffe légèrement. Un précipité se forme (1, 3 gr) on le fait recristalliser dans le toluène. Il fond alors à : 153°. Les analyses nous conduisent à lui attribuer la formule : $\text{NO}^2 \text{C}^6 \text{H}^4 \text{COHN} \cdot \text{CH} [\text{CH}^2 \text{N} (\text{C}^2 \text{H}^5)^2]^2$.

Dosage d'azote (Dumas) : Poids de substance : 0, 1564 gr; volume d'azote : 23, 6 cc à 21° ; pression barométrique : 757, 0 mm à 22°.

Trouvé N % : 16, 9

Calculé pour $\text{C}^{18} \text{H}^{30} \text{O}^3 \text{N}^4$ N% : 16,04

CHAPITRE III

ALCOYLATION DU BISDIETHYLAMINO 1. 3 AMINO 2 PROPANE.

Nous avons déjà mis en évidence la fonction amine primaire en formant le dérivé paranitrobenzoylé. Pour compléter cette démonstration, nous avons cherché à alcoyler à l'azote le bisdiéthylamino 1.3 amino 2 propane.

L'alcoylation de la triamine en solution dans l'alcool méthylique par ébullition avec l'iodure de méthyle en excès, nous a conduit à une petite quantité d'un sel quaternaire fondant à 222°, non décomposable par la potasse, Avec le bromure d'éthyle, nous n'avons pu isoler aucun composé défini.

Nous avons obtenu un plein succès avec la méthode de Skita (1). Nous avons utilisé comme catalyseur d'hydrogénation, non pas le platine colloïdal, comme l'avait fait Skita, mais l'oxyde de platine très aisément préparé par la méthode d'Adams. Monsieur DÉCOMBE a réalisé ainsi dans d'excellentes conditions l'alcoylation à l'azote d'éthers β aminés particulièrement fragiles. (2)

Nous avons dissous dans 30 cc. d'alcool à 95° : 4,5 gr. d'acétaldéhyde 8 gr. de bisdiéthylaminoamino propane (ces proportions représentent deux molécules + 10 % d'acétaldéhyde pour une molécule d'amine), puis nous avons hydrogéné catalytiquement en présence d'oxyde de platine : 950 cc. d'hydrogène ont été absorbés en 2 h. $\frac{1}{2}$.

(1) Skita, Ber. LXIII p. 38 (1930)

Ber. LXI p. 1682.

(2), Ann. de chimie X^e série t XVIII P. 141.

L'alcool chassé nous a laissé un résidu constitué par une huile incolore dont nous avons distillé 6, 7 gr. de 103° à 106° sous 4 mm. ; la température monte jusqu'à 120° sous 4 mm. à la fin de la distillation par suite d'une légère résinification.

Le tri (diéthylamino) propane $(C^2 H^5)^2 N - CH [CH^2 - N (C^2 H^5)^2]^2$ ainsi obtenu bout à peu près au même point que la base non alcoylée ; il est préparé avec un rendement de 80 %.

Nous avons essayé d'obtenir un corps monoéthylé en hydrogénant une solution équimoléculaire d'acétaldéhyde de bisdiéthylaminoaminopropane ; nous n'avons abouti ainsi qu'à des mélanges de corps non éthylé, de corps monoéthylé et diéthylé, qu'il était impossible pratiquement de fractionner par distillation.

Analyses. *Dosage d'azote (Dumas)* : poids de substance : 0,1499 gr ; volume d'azote recueilli : 20, 9 cc. à 16° 5 ; pression barométrique : 769, 1 à 13°.

Trouvé N % : 16,31.

Calculé pour $C^{15} H^{35} N^3$: 16, 35.

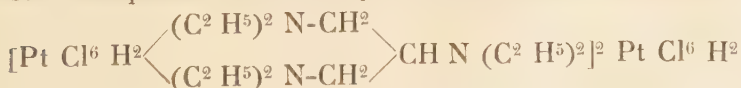
Combustion : poids de substance : 0, 2289 gr ; poids d'eau : 0, 2789 gr. poids de CO^2 : 0, 5849 gr.

Trouvé : H % = 13,6 C % = 59, 7

Calculé pour $C^{15} H^{35} N^3$: H % = 13, 62 C % = 69, 9.

Dosage alcalimétrique. (dans l'alcool, en présence de Rouge Congo). Poids de substance : 0, 2457 gr ; HCl N/10 : 27, 8 cc. Poids moléculaire trouvé (pour trois fonctions basiques) : 254. Théorie : 257.

Chloroplatinate. Par addition de trois molécules de chlorure de platine à deux molécules de tridiéthylaminopropane, en solution chlorhydrique nous avons un sel, se décomposant à 230° et répondant à la formule suivante :



Dosage de platine : poids de substance : 0,2954 gr.,
poids de platine : 0,742 gr.

Trouvé Pt $\%$: 39,8.

Calculé pour $3 \text{ Pt Cl}_6 \text{ H}_2, 2 \text{ C}_{15} \text{ H}_{35} \text{ N}_3 \text{ Pt}$ $\%$: 39,9.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'ACIDE NITREUX NAISSANT SUR LE BIS DIETHYLAMINO 1. 3 AMINO 2 PROPANE

Nous avons placé dans un ballon :

15, 2 gr, de bis diéthylamino 1. 3 amino 2 propane

210 cc. d'une solution aqueuse d'acide acétique à 15 %
puis nous avons ajouté en une seule fois :

15, 2 gr de nitrite de sodium dissous dans 16 cc d'eau.

Le mélange a été agité : des bulles très fines traversaient la masse ; quand ce dégagement eut tendance à se ralentir, nous chauffâmes au bain-marie, doucement, jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux. La liqueur fut ensuite saturée par la potasse, puis extraite à l'éther. Celui-ci laissa, par évaporation, 13,1 gr. d'une huile jaune pâle qui fut distillée :

de 60° à 73° sous 16 mm 3, 8 gr.

« 73° à 140° » » 1, 2 gr.

de 140° à 150° sous 5 mm : 4, 2 gr.

Dans une nouvelle distillation, ce dernier produit passa à 145° sous 4 mm.

Le produit de tête est neutre ; son point d'ébullition sous la pression atmosphérique est identique à celui de la nitrosodiéthylamine. Nous avons pu affirmer après analyses que ce corps était bien la nitrosodiéthylamine produit de coupure de la molécule aminée.

Analyses : *Dosage d'azote (Dumas)* : poids de substance : 0,1308 gr ; volume d'azote : 31, 3cc. à 21° ; pression barométrique : 753, 6 mm à 18°.

Trouvé N % : 27, 1.

Calculé pour $C^4 H^{10} O N^2$: N % = 27, 45,

Combustion : poids de substance : 0, 3418 gr : poids de H^2O : 0,3115 gr ; poids de CO^2 : 0,6047 gr.

Trouvé : H % = 10, 2 C % = 48, 27.

Calculé pour $C^4 H^{10} O N^2$: H % = 10, 1 C % = 47,1.

Le résultat trouvé pour notre carbone est trop fort ; mais nous attribuons vraisemblablement cette erreur à une surcharge d'oxyde d'azote que nous n'avons pas pu éviter.

Le produit supérieur qui bout à 145° sous 4 mm. cristallise en paillettes jaune pâle fondant à 43° . Pour déterminer la constitution de ce corps, nous avons fait des analyses sur le corps lui-même et sur les sels.

Analyses : Dosage d'azote (Dumas) : poids de substance : 0,08599 volume d'azote : 18, 4 cc à 22° . Pression barométrique : 754,9 mm. à 19° .

Trouvé : N % = 24, 1.

Combustion : poids de substance : 0,1661 gr. ; poids de H^2O : 0,1724 gr ; poids de CO^2 : 0,3490 gr.

Trouvé : H % = 11, 61 C % = 57, 3.

Dosage alcalimétrique : (en solution alcoolique, en présence de Rouge Congo, virage progressif). Poids de substance : 0, 1720 gr. utilisé : HCl N 10 : 15, 3 cc. Poids moléculaire trouvé : 224, 5 si l'on admet l'existence de deux fonctions amènes.

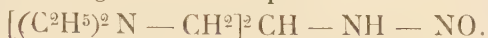
Chloraurate : Par mélange des solutions chlorhydriques de 1 gr. de $Au Cl^4 H$, 4 $H^2 O$ avec 0,34 gr. de base, nous avons obtenu un précipité immédiat de 1, 3 gr. qu'on fait recristalliser dans l'eau chlorhydrique ; il fond alors à 166° .

Dosage d'or : Poids de substance : 0,1958 gr ; poids d'or : 0,0835 gr.

Trouvé Au % = 42,5.

Si nous comparons ces résultats analytiques avec les

pourcentages calculés pour



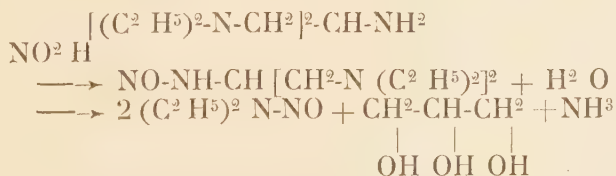
le bisdiéthylamino 1.3 nitrosoamino 2 propane, nous voyons qu'ils sont parfaitement concordants. En effet, nous trouvons, pour un poids moléculaire de 230 : $C^{11} H^{26} O N^4$:
C % = 57, 4 H % = 11, 31 N % = 24, 35.

D'autre part, pour le dichloraurate de cette base que possède deux fonctions amine tertiaire libres, le pourcentage d'or calculé pour

Au $Cl^1_2H, (C^2H^5)^2N - CH^2]^2CH - NH - NO$ est de 42, 5 %.

Nous avons voulu nous assurer qu'un groupe nitroso avait bien été introduit dans la molécule ; dans ce cas une réduction en milieu acide devait fournir de nouveau le bisdiéthylamino 1.3 amino 2 propane initial. En dissolvant dans l'alcool à 95° 3 gr., 5 de la base nitrosée, ajoutant à cette solution 6 gr de poudre de zinc, et y faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, on effectue une réduction très énergique. On chasse l'alcool et on reprend par l'eau, puis on alcalinise par la potasse, et on l'extrait à l'éther. Ce solvant a laissé, après évaporation, 2 gr., 9 d'une huile à peine colorée, qui, a fourni 2 gr., 7 d'un produit bouillant au même point que le triamine initiale. Nous nous sommes assuré de l'identité des produits par la comparaison des dérivés paranitrobenzoylés.

En résumé, l'acide nitreux naissant agissant sur le bisdiéthylamino aminopropane donne un dérivé nitrosé de la fonction amine primaire, et des produits de coupure qui sont la nitrosodiéthylamine et la glycérine, d'après les réactions suivantes :



Nous avons recherché la glycérine dans la solution

aqueuse saturée de potasse ; l'eau et la glycérine ont été distillées dans le vide ; ce trialcool a été caractérisé par évaporation à sec d'une partie de cette solution ; le chauffage d'une partie du résidu nous a donné de l'acroléine, facilement décelable par son odeur. Sur une autre portion nous avons effectué la réaction de REICHEL : chauffage à 120° environ de la solution glycinée avec deux gouttes de phénol et quatre gouttes d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on ajoute de l'ammoniaque : la présence de la glycérine se manifeste par une coloration rouge carminée.

CHAPITRE V

ESSAIS DE CONDENSATION DU NITROMETHANE AVEC LA FORMALDEHYDE ET LA METHYLANILINE OU LA DIPHENYLAMINE

En chauffant pendant une heure et demie à 70° un mélange préparé dans la glace et renfermant 10 gr.,5 de méthylaniline, 10 gr. de formol à 40 % et 3 gr. de nitrométhane, nous avons récupéré le nitrométhane et isolé le méthylène bisméthylaniline. C'est ce dernier corps qu'on obtient à côté du nitrométhane récupéré quand on chauffe le formol et le nitrométhane avec le chlorhydrate de méthylaniline.

Un essai de condensation de la méthylaniline avec le triméthylolnitrométhane a été absolument négatif.

Il en est de même avec la diphenylamine : après chauffage de ce corps en milieu alcoolique pendant 8 heures à 65° avec du nitrométhane et du formol à 40 %, nous avons récupéré simplement les corps mis en œuvre.

CHAPITRE VI

ESSAIS DE CONDENSATION DU NITROMETHANE AVEC LA FORMALDEHYDE ET DIVERSES AMINES PRIMAIRES AINSI QU'AVEC L'AMMONIAC ET DES AMIDES

§ 1. Essai de condensation du nitrométhane avec la formaldéhyde et la méthylamine

HENRY a montré que la méthylamine, en présence de formol en léger excès, donne la méthylolméthylamine ; mais ce corps n'est pas stable ; il se déshydrate très facilement et fournit la triméthyltriméthylènetriamine (1). Nous n'avons donc pas condensé le nitrométhane avec ce méthylol. Nous avons utilisé le chlorhydrate de méthylamine.

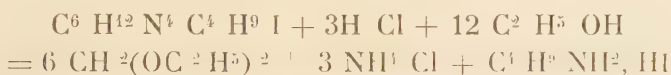
Nous avons chauffé pendant 15 heures à 65° un mélange de 13 gr., 5 de chlorhydrate de méthylamine, 20 cc. d'une solution de formol à 40 % et 6, gr. 1 de nitrométhane.

Le résidu de l'extraction à l'éther pesait 3, gr. 3 représentant le nitrométhane inaltéré. Puis, nous avons alcalinisé par la potasse, et de nouveau extrait à l'éther. Après évaporation du solvant et distillation du résidu, nous avons obtenu 4, gr. 2 de triméthyltriméthylènetriamine et une résine.

(1) Bull. Acad. royale de Belh. (3) XXVIII p. 359,

§ II. — Essai de condensation du nitrométhane avec la formaldéhyde et la butylamine

Nous avons d'abord préparé la n-butylamine par la méthode indiquée par Monsieur DELÉPINE. On sait que cette méthode consiste à condenser l'hexaméthylène-tétramine avec un iodure ou un bromure d'alcyle ; avec l'iodure de butyle on obtient l'iodobutylate d'hexaméthylène-tétramine. Il faut ensuite couper cette molécule par l'acide chlorhydrique et l'alcool selon la réaction :



Bien qu'ayant répété plusieurs fois cette opération, nos rendements ont été franchement mauvais. Le sel quaternaire d'hexaméthylène-tétramine, qu'il soit formé à partir de l'iodure ou du bromure de butyle, n'est que très difficilement dédoublé en sel de butylamine.

Nous nous sommes alors adressé à la méthode décrite par M. A. COCCO-ATZENI (1), qui consiste à alcoyler l'iminodicarbonate d'éthyle et à soumettre le produit obtenu à une hydratation bromhydrique. Par ce procédé le rendement en butylamine est de 80%.

Pour effectuer la condensation, nous avons formé d'abord la méthylolbutylamine par mélange des solutions aqueuses glacées des deux constituants, (7, 3 gr. de butylamine et 7,3 cc de formol), puis nous avons introduit 2,5 gr. de nitrométhane ; nous avons laissé en contact pendant 48 heures, puis chauffé pendant deux heures à 45°. Le résidu de l'éther d'extraction pesait 10,9 gr.. Il était indistillable, même sous 1/5^e de mm de mercure. Nous l'avons réduit en solution étherée par l'amalgame d'aluminium. La distillation du produit de réduction (8 gr) n'a pas fourni un corps bouillant à point fixe ; nous

(1) Cr 195 p, 1086.

avons observé une ascension continue de la colonne de mercure du thermomètre, sans aucun temps d'arrêt ; il a été ainsi impossible d'isoler aucun produit défini de condensation.

§III. — Essais de condensation du nitrométhane avec la formaldéhyde et diverses amines primaires aromatiques

1°. **Aniline.** — Nous avons mélangé dans un ballon énergiquement refroidi : 10 gr. d'aniline et 10 gr. de solution de formol à 40 %. Il apparaît un précipité blanc qui n'augmente pas après l'addition de 8 gr. de nitrométhane. Après extraction à l'éther, nous avons trouvé tout le nitrométhane mis en œuvre. Le précipité blanc, insoluble dans l'éther, a été essoré, puis repris au chloroforme dans lequel il se dissout complètement. Cette solution chloroformique diluée avec de l'alcool laisse déposer un précipité amorphe qui se décompose en fondant vers 195°. C'est le trimère de la méthylène aniline.

Nous l'avons identifié avec le produit qu'on obtient en condensant l'aniline avec une solution étendue de formol suivant les indications de TOLLENS(1).

2°. — **^x Naphtylamine, benzylamine, p. nitraniline et anisidines.** — Afin d'éviter la formation de produits méthyléniques, nous avons tenté une série d'essais de condensation entre différentes amines primaires aromatiques et le triméthylolnitrométhane. Malheureusement, tous ces essais ont été négatifs.

Après avoir chauffé pendant 10 heures à reflux un mélange de 22,8 gr. d'^x naphtylamine et de 9 gr. de triméthyl-

(1) Ber. XVII p. 657.

tolnitrométhane, nous avons retrouvé les composants initiaux.

Il en est de même quand on chauffe pendant une durée allant de 10 à 20 heures le triméthylolnitrométhane avec la benzylamine (en milieu benzénique) ou avec la p. Nitraniline (en milieu alcoolique).

Avec l'o. anisidine, après avoir chauffé pendant 10 heures à 65°, 40 gr. de ce produit avec 19 gr. de triméthylolnitrométhane en solution aqueuse à 75%, nous avons procédé à une extraction à l'éther qui nous a laissé un résidu de 46, 6 gr. indistillable, même sous 4 mm. Un prélèvement de 25,3 gr. de ce résidu chauffé doucement au bain-marie dans le vide a laissé seulement distiller 15 gr. d'o. anisidine. Le résidu de cette distillation a été hydrogéné par l'amalgame d'aluminium en solution étherée. Nous avons ainsi obtenu un corps bouillant sans paliers de 90° à 250° sous 1/5^e de mm., qui est vraisemblablement un mélange de dérivés du triphénylméthane.

La p. anisidine n'a donné aucun résultat positif.

§ IV. — Essai de condensation du nitrométhane avec la formaldéhyde et l'ammoniac ou ses dérivés

Nous avons chauffé à 65° pendant 12 heures un mélange de : 2,5 gr. de nitrométhane, 20 cc. d'une solution à 35 % de formol, et 20 gr. de chlorhydrate d'ammoniac, en y ajoutant une trace de carbonate de potassium. Après refroidissement, extraction à l'éther, alcalinisation par la potasse, nous avons retrouvé le nitrométhane intact, et un peu d'hexaméthylène tétramine.

Après cet insuccès, nous avons voulu tenter d'obtenir la condensation du nitrométhane avec le formol et l'ammoniac par une voie détournée. On sait que les corps possédant une fonction amide primaire sont susceptibles de se condenser avec l'aldéhyde formique en donnant des

méthylols. Comme nous avons réussi déjà la condensation de méthylolamines avec le nitrométhane, nous pouvions espérer réussir la condensation d'un méthylolamide avec le nitrométhane. L'hydratation de ce produit de condensation nous aurait permis d'obtenir un diamidonitropropane dont les deux fonctions aminées eussent été primaires. Malheureusement, les résultats de nos expériences n'ont pas répondu à notre attente.

M. TSEOU HÉOU FÉO avait rencontré le même insuccès lorsqu'il essaya de condenser la quinaldine avec divers méthylol-amides.

Essai de condensation du nitrométhane avec la méthylolurée

Nous n'avons pas tenté la condensation des éléments libres : nitrométhane, formol, urée, afin d'éviter les produits de condensation du formol avec l'urée, et leur polymérisation.

La monométhylolurée a été préparée d'après la méthode de EINHORN (1) : à une solution aqueuse à 50 % de 30 gr. d'urée, on ajoute 1 gr. de baryte hydratée. Après dissolution totale de ce corps, on refroidit la solution dans l'eau glacée, et on introduit goutte à goutte 35 gr. de formol à 35 %. On agite vivement pendant l'addition. On laisse reposer pendant environ 10 minutes, et on précipite la baryte sous forme de carbonate en faisant passer dans le liquide un courant de gaz carbonique. On filtre et on évapore la solution aqueuse à froid dans un dessiccateur à vide. Le résidu, après une cristallisation dans l'alcool, fond à 108°. Le rendement calculé par rapport à l'aldéhyde formique est de 80 %.

Une solution aqueuse saturée contenant une molécule de monométhylolurée et une molécule de nitrométhane, a été maintenue à 50° pendant 6 heures. Le mélange ex-

(1) Ber. 41, I p. 27.

trait à l'éther a donné un résidu formé de tout le nitrométhane initial et d'une résine dont nous n'avons rien pu tirer.

Essai de condensation du nitrométhane avec la méthylolphtalimide

Nous avons préparé la méthylolphtalimide selon la méthode de SACHS (1) : on chauffe 10 gr. de phtalimide avec 25 gr. de formol à 10 % dans un tube fermé, pendant deux heures à 100°. Après refroidissement, on essore le solide et on le fait cristalliser à deux reprises dans l'alcool. Il fond alors à 140°. Le rendement est de 90% si on le calcule par rapport à la phtalimide mise en jeu, dont on récupère 10% inaltérée.

Nous avons chauffé le nitrométhane et la méthylolphtalimide en quantités équimoléculaires, en rendant le milieu légèrement alcalin par addition de quelques gouttes d'une amine tertiaire ; même après un chauffage prolongé pendant 36 heures, nous avons retrouvé intégralement les corps mis en œuvre.

Essai de condensation du nitrométhane avec la méthylolbenzamide

Nous avons suivi les indications de Alfred EINHORN, Edouard BISKOPF et Bruno SZELINSKI (2) pour la préparation de la méthylolbenzamide. En chauffant au bain-marie bouillant un mélange équimoléculaire de méthylolbenzamide et de nitrométhane sans solvant, ou en présence d'une trace d'amine tertiaire, aucune condensation ne s'est effectuée.

(1) Liebig's Ann. 343 p. 209 Ber 31 p. 3230.

(2) Liebig's Ann. 343 p. 209 et 223.

DEUXIÈME PARTIE

ESSAIS DE CONDENSATION DU NITROMÉTHANE AVEC DIVERSES ALDEHYDES ET LA DIÉTHYLAMINE

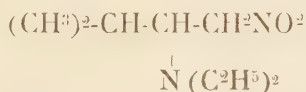
Généralités

Jusqu'ici, dans nos essais de condensation, nous avons mis en présence le nitrométhane, le formol et une amine. Nous avons fait varier la nature de l'amine et nous avons vu que, seules, les bases secondaires aliphatiques pouvaient entrer en réaction. Nous nous sommes proposé ensuite de condenser le nitrométhane avec une amine secondaire grasse : la diéthylamine, mais en faisant varier la nature de l'aldéhyde. En effet, le formol, premier terme de la série, pouvait par là même, jouir de propriétés spéciales. Nous avons étudié à ce point de vue l'aldéhyde isobutylique et la benzaldéhyde. Malheureusement, nos essais n'ont pas donné de résultats positifs.

CHAPITRE I

ESSAIS DE CONDENSATION DU NITROMÉTHANE AVEC L'ALDEHYDE ISOBUTYLIQUE ET LA DIÉTHYLAMINE

Le nitrométhane se combine avec une seule molécule d'aldéhyde isobutylique en donnant le nitroisopentanol (1). Nous avons cherché tout d'abord à faire entrer ce corps en réaction avec la diéthylamine ; le résultat de ce premier essai ayant été négatif, nous avons tenté d'obtenir le produit de condensation désiré en fixant une molécule de diéthylamine sur le nitroisopentène provenant de la déshydratation du nitroisopentanol. Dans l'un et l'autre cas nous pensions arriver à la base nitrée suivante :



La condensation du nitrométhane et de l'aldéhyde isobutylique selon la méthode décrite par HENRY (2) par mélange équimoléculaire de ces deux corps en présence de bicarbonate de potassium est très lente, et nous avons préféré recourir à la méthode de BOUVEAULT et WAHL (3) :

A un mélange de 61 gr. de nitrométhane et de 72 gr. d'isobutanol refroidi dans la glace, on ajoute par petites portions, réglées de façon que la température du liquide en réaction reste inférieure à 30°, 170 gr. d'une lessive de potasse à 30 %.

On obtient ainsi une solution aqueuse du sel de sodium du nitroisopentanol ; cet alcool nitré est mis en li-

(1) HENRY. — Cr. 120, p. 1.268 ; Cr. 121, p. 212.

(2) HENRY. — Bull. Acad. Royale de Belg (3), 33 p. 412.

(3) BOUVEAULT et WAHL. — Bull. (3) XXIX, p. 644

berté par addition de 600 gr. d'une solution aqueuse au 1/3 d'acide chlorhydrique. L'huile surnageante est extraite à l'éther ; cette solution est séchée sur sulfate de sodium, puis l'éther est chassé. A la distillation on sépare 13g.,5 de nitroisopentène bouillant à 80° sous 25 mm. et 70 gr. de nitroisopentanol bouillant à 122° sous 40 mm.

La quantité de nitroisopentène est d'autant plus grande que la condensation s'est faite à température plus élevée, ce qu'avaient déjà remarqué BOUVEAULT et WAHL.

Le nitroisopentène est obtenu en plus grandes quantités en déshydratant le nitroisopentanol par le chlorure de zinc suivant la méthode de BOUVEAULT et WAHL (1) : On chauffe au bain-marie bouillant pendant six heures : 64 gr. de nitroisopentanol, 320 gr. d'acide acétique cristallisable, et 32 gr. de chlorure de zinc fondu. On dilue ensuite dans 1.500 cc. d'eau et on entraîne à la vapeur d'eau par 1.800 cc. d'eau. On extrait à l'éther, lave au carbonate de sodium pour enlever l'acide acétique entraîné ; on sèche cet éther, et on le chasse. On obtient 31 gr.,5 d'un résidu violemment lacrymogène qui sous 27 mm. fournit 13 gr., 3 de produit éthylénique bouillant à 80°.

Le nitroisopentène est insoluble dans l'eau, soluble dans la soude, et précipité par un acide de sa solution sodique.

Nous avons constaté que le nitroisopentanol ne réagit aucunement avec la diéthylamine par contact prolongé à température ordinaire, pas plus que par chauffage de huit heures à 100°. Dans les deux cas on récupère simplement les corps mis en œuvre.

Nous avons essayé alors d'obtenir la condensation souhaitée en additionnant la diéthylamine au nitroisopentène. Lorsque l'on mélange ces deux corps, on ob-

(1) Cr. 134, p. 1.146.

serve, en l'absence de solvant, un vif dégagement de chaleur. Une réaction se produit donc. En introduisant 8 gr.,5 de diéthylamine dans 10 gr., 3 de nitroisopentène, refroidi par un mélange réfrigérant, on obtient un liquide fortement coloré, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, soluble aussi dans une solution de carbonate de sodium avec dégagement de diéthylamine. Ce corps est indistillable, même sous $1/5$ de mm. Nous l'avons alors réduit en solution étherée par 25 gr. d'aluminium amalgamé. Le produit ainsi obtenu distille sans marquer aucun palier de 70° à 180° sous 7 mm. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans les acides assez concentrés.

Nous avons essayé de modérer la réaction en ajoutant la diéthylamine au nitroisopentène dilué dans l'éther, mais dans ces conditions il ne se produit aucune addition des deux corps.

Essais de condensation du nitroisopentanol avec la méthyloldiéthylamine

Nous avons remarqué que le nitroisopentanol donne avec la potasse, lors de sa préparation, un sel de potassium ; il possède par conséquent un hydrogène acide : ceci nous a conduit à essayer de le condenser avec la méthyloldiéthylamine.

La méthyloldiéthylamine préparée par addition d'une solution de 6,3 gr. de diéthylamine dans 12,6 gr. d'eau à 100 cc. de formol à 33 %, a été mise en contact pendant quatre jours avec 11,5 gr. de nitroisopentanol. On a alors extrait le mélange à l'éther, séché sur sulfate de sodium l'éther d'extraction, et chassé cet éther. Le résidu, soit 5,6 gr. était indistillable. Nous avons essayé de le réduire par 12 gr. de chlorure stanneux en solution chlorhydrique, mais nous n'avons obtenu qu'un goudron. Lorsqu'on emploie l'amalgame d'aluminium (6 gr.) en solution étherée comme agent de réduction, on obtient un produit soluble dans l'acide chlorhydrique concentré,

insoluble dans la potasse, et distillant de 65° à 140° sous 15 mm, sans palier.

Essai de condensation du nitroisopentanol avec la formaldéhyde et le chlorhydrate de diéthylamine

Nous avons agité mécaniquement pendant cinq heures à une température de 70°, afin de rendre la masse complètement homogène : 41 gr. de nitroisopentanol, 26 gr. de chlorhydrate de diéthylamine sec et 26 cc. d'une solution de formol à 33 %. La réaction du milieu était basique au tournesol par addition d'un peu de diéthylamine libre. Puis la masse a été saturée par la potasse, extraite à l'éther, qui a laissé un résidu de 38,1 gr. On avait vérifié préalablement que la réaction était terminée ; un petit prélèvement du mélange a été dilué avec de l'eau distillée ; s'il reste du nitroisopentanol, il surnage ; s'il est condensé, il est alors passé à l'état de chlorhydrate de base, et entièrement soluble dans l'eau.

Le résidu brut obtenu est réduit par l'amalgame d'aluminium en solution étherée. Le produit de réduction a été repris par l'acide chlorhydrique dilué et extrait à l'éther ; puis la solution acide a été alcalinisée par la potasse, et de nouveau extraite à l'éther. Nous n'avons pu recueillir ainsi que 5,4 gr. de produit neutre ou acide et 4,6 gr. de produit basique ; le reste est passé à l'état de goudrons.

Le produit basique a été séparé en fractions bouillant de 70° à 120° sous 20 mm. de 115° à 120° sous 10 mm. et de 120° à 165° sous 10 mm.

Les analyses que nous avons faites sur ces produits ne nous ont pas donné de résultats concluants. La distillation du mélange de produits neutres et acides n'a marqué aucun palier, et nous n'avons rien pu séparer.

Nous avons abandonné ces recherches.

CHAPITRE II

ESSAIS DE CONDENSATION DU NITROMÉTHANE AVEC LA BENZALDEHYDE ET LA DIÉTHYLAMINE

Comme lors de nos essais de condensation du nitrométhane avec l'isobutanal et la diéthylamine, nous avons ainsi préparé l' ω nitrostyrolène $C^6H^5 CH = CH NO^2$ selon la méthode de BOUVEAULT et WAHL (1). Ce corps est recristallisé dans l'alcool ou l'éther de pétrole; il fond à 58° .

Lorsqu'on met en contact à la température ordinaire l' ω nitrostyrolène en solution benzénique avec la diéthylamine, il se dépose peu à peu un corps solide insoluble dans tous les solvants, se décomposant sans fondre vers 320° . L'analyse montre qu'il s'agit d'un polymère de l' ω nitrostyrolène. Cette polymérisation, sous l'influence des amines secondaires comme la pipéridine et la diéthylamine, ainsi que sous l'influence de la lumière, a été signalée dans la littérature.

Pour éviter la polymérisation, nous avons opéré en solution éthérée, à la température de 0° ; mais nous avons encore polymérisé complètement l' ω nitrostyrolène mis en jeu.

Nous avons essayé également de condenser dans les mêmes conditions que ci-dessus l' ω nitrostyrolène avec de l'aniline et de la benzylamine; nous avons récupéré purement et simplement les divers produits mis en œuvre...

(1) BOUVEAULT et WAHL, Cr 135, p. 41.
HOLLEMAN R. 23, 290.

TROISIÈME PARTIE

CONDENSATION DE CARBURES ALIPHATIQUES MON NITRÉS AVEC LA FORMALDÉHYDE ET UNE AMINE SECONDAIRE

Généralités

Ayant condensé le nitrométhane avec la formaldéhyde et la diéthylamine, nous nous sommes ensuite proposé de former par le même mécanisme d'autres amines nitrées. Nous nous sommes adressé aux carbures aliphatiques nitrés en 1 ; ces corps possèdent deux hydrogènes. Nous pouvions ainsi aboutir soit à des diamines nitrées, soit à des monoamines nitrées, suivant que les deux hydrogènes, ou un seul d'entre eux, réagiraient avec la formaldéhyde et l'amine. Par réduction du groupe nitré, on aurait pu obtenir des 1.2 diamines ou des triamines.

Les corps nitrés qui ont servi à nos essais sont le nitro 1 propane et le nitro 1 octane. Le nitro 1 propane a été préparé selon la méthode de Monsieur AUGER (1). Comme ce procédé ne s'applique pas aux termes supérieurs, nous l'avons légèrement modifié, et le nitro 1 octane a pu être obtenu ainsi d'une façon convenable. Il a pu aussi être formé par nitratisation directe de l'octane normal selon la méthode décrite par Marion HOPKINS (2) qui donne de

(1) Bull. Soc. Chim. (3) 23 p. 333.

(2) Standard Development Cie, A. P. I 588 027 du 18-3-32 C. 1926 II p. 1189.

meilleurs résultats que celle de WORSTALL (1). Cependant nous n'avons pas utilisé cette méthode de préparation du nitro 1 octane pour notre matière première, parce qu'il nous était difficile d'avoir commodément de l'octane en quantité suffisante.

Dans les différents essais de condensation du nitrométhane avec la formaldéhyde et la diéthylamine, le procédé qui était le plus commode et qui conduisait aux meilleurs résultats était l'action du carbure nitré sur la méthylolamine. C'est celui que nous avons utilisé pour condenser le nitro 1 propane avec la formaldéhyde et la diéthylamine, puis avec la formaldéhyde et la pipéridine, et le nitro 1 octane avec la formaldéhyde et la diéthylamine, ainsi qu'avec la formaldéhyde et la pipéridine. Le résultat de ces diverses opérations a toujours été une monoamine nitrée.

Un seul hydrogène des carbures aliphatiques mono nitrés en 1 (le premier terme excepté) a été utilisé pour éliminer une molécule d'eau avec une molécule de méthylolamine.

D'après HENRY (2) le nitrométhane se condense avec deux molécules de pipéridinométhanol en donnant le dipipéridino 1,3 méthyl 2 nitro 2 propane, les deux hydrogènes acides du groupement méthylène porteur du groupe nitro, entrant en réaction. Les résultats des condensations que nous avons faites, soit avec la diéthylamine, soit avec la pipéridine, sont en contradiction avec cette manière de voir.

Dans ces essais on peut remarquer que, plus le poids moléculaire des différents corps en présence augmente, plus la vitesse de la réaction diminue, ce qui était à prévoir, le rendement en amine nitrée est cependant toujours voisin de la théorie.

(1) American Chem. Journ. XX, p. 213 ; XXI, p. 228.

(2) Loc. citée.

Par réduction de ces monoamines nitrées, nous avons obtenu des diamines 1.2 possédant une fonction amine tertiaire et une fonction amine primaire.

Pour effectuer cette réduction, il a fallu employer pour les molécules renfermant un radical pipéridino un mode opératoire plus énergique que pour celles qui possédaient le radical diéthylamino.

Les diamines 1.2 sont ainsi préparées avec de très bons rendements.

CHAPITRE I

PRÉPARATION DE CARBURES ALIPHATIQUES MONONITRÉS

§ 1. Préparation du nitro 1 propane

Nous avons préparé le nitro 1 propane selon la méthode employée par Monsieur AUGER (1). Elle est basée sur la dégradation de l'acide α bromobutyrique par chauffage de son sel de sodium avec une solution de nitrite de sodium.

L'acide butyrique normal pur a été bromé directement selon le procédé indiqué dans les Organic Synthèses (2) pour la préparation de l'acide α bromocaproïque.

Dans un ballon de Pyrex de trois litres, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

500 gr d'acide butyrique normal

1.000 gr de brome séché par agitation avec de l'acide sulfurique concentré.

On y fait ensuite couler doucement 20 cc de trichlorure de phosphore.

Nous chauffons ensuite ce mélange au bain-marie d'une façon progressive, pour obtenir un dégagement continu d'acide bromhydrique que l'on recueille dans l'eau. Pour les quantités que nous employons ici, la durée totale de chauffage est de 21 heures. A la fin, l'eau du bain-marie est portée à l'ébullition ; le terme de l'opération est marqué par la cessation du dégagement d'acide bromhydrique, et la décoloration du liquide placé dans le ballon.

(1) AUGER Bl (23) p. 333.

(2) CLARK et TAYLOR. Organic Synthèses IV p. 9.

Par distillation sous pression réduite, on obtient alors 750 gr d'acide α bromobutyrique, avec un rendement de 79 %.

Pour former le sel de sodium de cet acide bromé, on le dissout dans son volume d'eau, et on neutralise cette solution en présence de phtaléine par addition de carbonate de sodium sec réduit en poudre fine. Après virage de la phtaléine, on ajoute 900 gr. de nitrite de sodium, et on traite cette solution comme nous l'avons indiqué lors de la préparation du nitrométhane. Après distillation, on obtient du nitro 1 propane avec un rendement de 48 %.

§ 2. — Préparation du nitro 1 octane

Ce corps avait été obtenu par WORSTALL, (1) par EICHLER (2) et par KONOVALOW (3), à partir de l'iodure d'octylet du nitrite de sodium, ou par action de l'acide nitrique sur l'octane.

Les rendements indiqués par ces auteurs sont très mauvais, et le produit qu'ils obtiennent n'est pas pur.

Monsieur AUGER n'avait pas pu étendre aux termes supérieurs sa méthode de préparation des carbures aliphatiques nitrés à partir des sels de sodium des acides bromés en α , à cause de la formation de mousses trop abondantes.

Cependant, pour obtenir des quantités importantes de nitro-1-octane pur, nous avons utilisé l'action du nitrite de sodium sur le sel de sodium de l'acide α bromopélargonique, en modifiant le mode opératoire donné par Monsieur AUGER, afin de diminuer la production de mousses.

Nous avons bromé en α de l'acide pélargonique pur, de la même manière que pour l'acide butyrique :

(1) WORSTALL. — American Chemical Journal, XX, p. 213 ; XXI p. 228.

(2) EICHLER. — Ber. 12, p. 1883.

(3) KONOVALOW. — C. 1899, I, p. 1063.

500 gr. d'acide pélargonique ont été additionnés de
600 gr. de brome sec, et de
200 cc. de trichlorure de phosphore.

Après départ de tout l'acide bromhydrique formé, et décoloration du liquide, la distillation a fourni 575 gr. d'acide α bromopélargonique, ce qui correspond à un rendement de 77 %.

Cette quantité d'acide α bromopélargonique a été additionnée de une fois et demie son volume d'eau, et neutralisée en présence de phtaléine par du carbonate de sodium sec réduit en poudre fine. On a alors un liquide analogue à un sirop épais que l'on versera par petites portions dans un ballon de cinq litres en Pyrex qui contient une solution chaude aqueuse à 75 % de nitrite de sodium. On entraîne à la vapeur d'eau le carbure nitré qui se forme, et on conduit la réaction comme pour le nitrométhane et le nitro-1-propane. En opérant par petites portions, la proportion de mousse est insignifiante, et ne gêne pas du tout. Le nitrooctane qui a été entraîné par la vapeur d'eau est rassemblé à l'éther ; après évaporation de ce solvant on obtient un résidu de 85 gr. qui par distillation donne 80 gr. de nitro 1 octane pur. Le rendement est de 21 %.

Nous avons aussi essayé de nitrer l'octane normal selon le procédé décrit dans un brevet de la Standard Development C^{ie} pour la préparation des dérivés nitrés de carbures non aromatiques (1).

N'ayant pu trouver facilement dans le commerce de l'octane normal, nous avons pris de l'essence tourisme américaine, que nous avons lavée successivement avec de l'acide sulfurique concentré et avec une solution aqueuse de permanganate de potassium, pour éliminer les carbures non saturés. Puis, nous avons fractionné le mé-

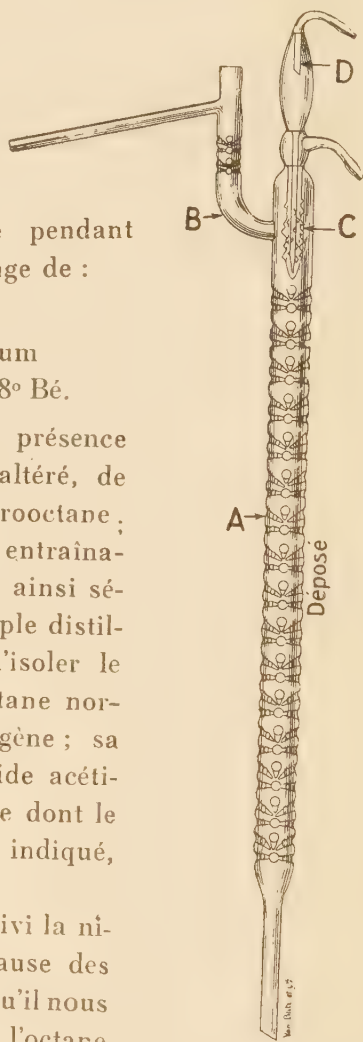
(1) Standard Development C^{ie} (Marion Hopkins Elisabeth New Jersey, A. P. 1 588 027 du 18/3 32 ; C. 1926 II p. 1189.

lange avec une colonne et un analyseur que Monsieur Henri VIGREUX nous avait spécialement établis. Nous avons ainsi séparé une fraction bouillant nettement de 125° à 130° sous la pression atmosphérique, et qui représentait de l'octane à peu près pur. Nous avons chauffé pendant 9 heures à reflux, un mélange de :

- 17 gr. octane normal
- 15 gr. nitrate d'aluminium
- 14 gr. acide nitrique à 48° Bé.

On se trouve ainsi en présence d'un mélange d'octane inaltéré, de mononitrooctane, et de dinitrooctane ; le dinitrooctane n'étant pas entraînable à la vapeur d'eau a été ainsi séparé tandis que par une simple distillation il était possible d'isoler le mononitro 1 octane de l'octane normal. Ce produit était homogène ; sa réduction par le zinc et l'acide acétique a donné l'amino 1 octane dont le picrate fondait bien au point indiqué, soit 118° .

Nous n'avons pas poursuivi la nitration par ce procédé, à cause des grandes quantités d'essence qu'il nous fallait certifier pour avoir de l'octane en quantité très limitée.

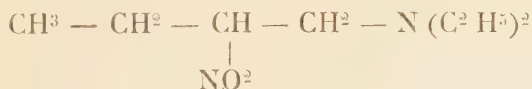


Analyseur
de M. Henri, Vigreux

CHAPITRE II

CONDENSATION DU NITRO 1 PROPANE AVEC LE FORMOL ET LA DIÉTHYLAMINE

La méthyloldiéthylamine, préparée à partir de 5 gr. de diéthylamine et de 75 cc de formol, comme nous l'avons indiqué antérieurement, est additionné en une seule fois de 44 gr. de nitro 1 propane pur. Le liquide, non homogène, est agité de temps en temps. La condensation s'effectue à la température ambiante, en huit heures environ. Une couche huileuse jaune pâle apparaît progressivement ; à la fin de la réaction elle est nettement séparée d'une liqueur incolore et limpide. Après extraction à l'éther, et séchage sur carbonate de potassium sec, le solvant est évaporé à basse température. Le résidu jaune pâle ainsi recueilli pèse 90,3 gr. et distille intégralement de 100° à 103° sous 14 mm en atmosphère d'azote. C'est le diéthylamino 1 nitro 2 butane



formé avec un rendement théorique.

Ce corps à faible odeur basique est assez altérable à l'air et à la lumière.

Analyses : *Dosage d'azote (Dumas) :* poids de substance : 0,1753 gr. volume d'azote : 25, 2 cc. à 20° ; pression barométrique ; 759, 2 à 23°.

Trouvé : N % = 16,12.

Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{18} \text{O}^2 \text{N}^2$ N % = 16,09.

Combustion : poids de substance : 0,2346 gr ; poids de H^2O : 0,2159 gr ; poids de CO^2 : 0,4755 gr.

Trouvé : C % = 55,3 H % = 10,2.

Calculé pour $C^8 H^{18} O^2 N^2$: C % = 55,2 H % = 10,3.

Dosage alcalimétrique. — (Dans l'alcool, en présence de rouge congo).

Vol. CHN 10 : 12,7 cc.

Poids moléculaire trouvé : 177 (pour une fonction basique).

Poids moléculaire calculé pour $C^8 H^{18} O^2 N^2$: 174.

Chloroplatinate. — Nous avons mélangé les solutions aqueuses chlorhydriques de 1 gr. de $Pt Cl^6 H^2$, 6 aq, et de 0,88 gr. de base nitrée. Après quelques heures, des cristaux sont apparus, qui peu à peu se sont accrus en nombre et en grosseur. Nous les avons fait recristalliser dans l'alcool chlorhydrique. Ils se décomposent à 178°.

Dosage de platine : poids substance : 0,2358 gr. ; poids de platine : 0,0602 gr.

Trouvé : Pt % = 25,6.

Calculé pour $(C^8 H^{18} O^2 N^2)^2 Pt Cl^6 H^2$: Pt % = 25,7.

Le picrate, préparé en solution alcoolique, et le chloraurate n'ont pas cristallisé.

CHAPITRE III

RÉDUCTION DU DIÉTHYLAMINO 1 NITRO 2 BUTANE

Nous avons réduit 21 gr. de diéthylamino 1 nitro 2 butane en solution étherée par 35 gr. d'aluminium amalgamé, en opérant comme lors de la réduction du bisdiéthylaminonitropropane.

Le résidu de l'éther d'extraction, à peine coloré, a été de 12 gr. Il a distillé sous 16 mm, en atmosphère d'azote : 2; 1 gr de 60° à 78°

9,5 gr de 78° à 80°

Cette dernière fraction représente le diéthylamino 1 amino 2 butane pur, que nous obtenons ainsi avec un rendement de 55 %.

C'est une huile incolore, possédant une odeur basique nette, peu altérable à l'air et à la lumière.

Analyses: *Dosage d'azote (Dumas):* poids de substance : 0,0951 gr ; volume d'azote : 16,3 cc à 19° ; pression barométrique : 761,8 mm à 23°.

Trouvé $N\%$ = 19,32

Calculé pour $C^8 H^{20} N^2$ $N\%$ = 19,46

Combustion : poids de substance : 0,2147 gr ; poids de $H^2 O$: 0,2687 ; poids de CO^2 : 0,5241 gr,

Trouvé : $C\%$ = 66,6 $H\%$ = 14,01

Calculé pour $C^8 H^{20} N^2 2 HCl$: $Cl\%$ = 32,7

Dosage alcalimétrique : (dans l'alcool, en présence d'héliantine) poids de substance : 0,1078 gr. neutralisés par 14,6 cc d'acide chlorhydrique décimal. Poids moléculaire trouvé : 148 (pour deux fonctions basiques)

Poids moléculaire calculé pour $C^8 H^{20} N^2$: 144.

Chlorhydrate : Nous l'avons précipité par passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec dans une solution étherée anhydre de diéthylamino 1 amino 2 butane. Il est très hygroscopique.

Dosage de Chlore : poids de substance : 0,1601 gr ; nitrate d'argent decinormal nécessaire : 14,75 cc.

Trouvé : $\text{Cl } \% = 32,75$.

Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{20} \text{N}^2, 2 \text{HCl}$: $\text{Cl } \% = 32,7$.

Chloroplatinate : Nous n'avons obtenu qu'un seul chloroplatinate, par action de une molécule de chlorure de platine en solution chlorhydrique sur deux molécules de diéthylamino 1 amino 2 butane dissoutes dans l'acide chlorhydrique. Le sel ainsi formé cristallise lentement et se décompose à 185° .

Dosage de platine : poids de substance : 0,2495 ; poids de platine : 0,0710 gr.

Trouvé : $\text{Pt } \% = 35, 18$

Calculé pour $\text{C}^8 \text{H}^{20} \text{N}^2, \text{PtCl}_2 \text{H}_2$: $\text{Pt } \% = 35,22$

Nous n'avons pas pu obtenir un chloraurate suffisamment bien cristallisé pour être analysé.

Chlorhydrate du dérivé benzoylé : Nous avons mélangé les quantités calculées de chlorure de benzoyle et de diéthylamino 1 amino 2 butane ; des cristaux se sont formés immédiatement ; au bout d'une demi-heure leur nombre et leur grosseur n'augmentaient plus ; le chlorhydrate du dérivé benzoylé du diéthylamino 1 amino 2 butane, après cristallisation dans l'éther de pétrole fond à $82^\circ\text{--}83^\circ$.

Dosage de chlore (Volhardt) : poids de substance 0,1231 gr correspondant à 7,65 cc. de nitrate d'argent decinormal.

Trouvé : $\text{Cl } \% = 22,0$. Théorie : 22,13

CHAPITRE IV

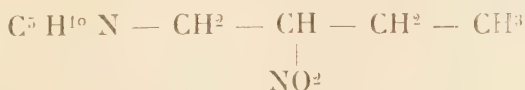
CONDENSATION DU NITRO 1 PROPANE AVEC LA FORMALDEHYDE ET LA PIPÉRIDINE.

Nous avons condensé le nitro 1 propane avec la méthylolpipéridine. Pour former ce dernier corps, on dissout 18 gr. de pipéridine dans 36 gr. d'eau, et on verse très lentement, en agitant continuellement, cette solution glacée dans 27 cc. de formol en solution aqueuse à 33 % refroidie à 0°.

A cette solution aqueuse de méthylolpipéridine, nous avons ajouté en une seule fois 9 gr de nitro 1 propane ; ce mélange non homogène est agité de temps en temps. Après 16 heures de contact à température ambiante, nous avons porté le mélange à 50° environ, pendant deux heures ; après ce temps la réaction était terminée. L'huile jaunâtre formée a été extraite à l'éther, cette solution étherée séchée sur carbonate de potassium, et l'éther évaporé à basse température. Nous recueillons ainsi un résidu de 26,3 gr. qui distille intégralement en atmosphère d'azote de 128° à 133° sous 18 mm.

Le piperidino 1 nitro 2 butane obtenu ainsi avec un rendement de 98 % est un liquide huileux, jaunâtre, à odeur basique, assez altérable à l'air et à la lumière.

Nous pouvons lui attribuer la formule :



Analyses : *Dosage d'azote (DUMAS) :* poids de subs-

tance : 0,1481 gr ; volume d'azote : 19,9 cc à 19° ; pression barométrique : 726, Omm à 19°,

Trouvé : N % = 14,99

Calculé pour $C^9 H^{18} O^2 N^2$: N % = 15,05

Combustion : poids de substance : 0,1676 gr : poids de H^2O : 0,1457 gr : poids de CO^2 : 0,3575 gr.

Trouvé : C% = 58,2 H % = 9,73

Calculé pour $C^9 H^{18} O^2 N^2$: C% = 58,1 H% = 9,69

Dosage alcalimétrique : (en présence de bleu de bromophénol) poids de substance : 0,0839 gr. neutralisés par 4, 5 cc d'acide chlorhydrique décinormal.

Poids moléculaire trouvé : 186,5

Calculé pour $C^9 H^{18} O^2 N^2$: 186.

Chloraurate. Le chloraurate est obtenu comme d'habitude en mélangeant les solutions chlorhydriques de chlorure d'or et de base nitrée. Il se présente en cristaux fondant à 115° après recristallisation dans l'eau chlorhydrique,

Dosage d'or : poids de substance : 0,1627 gr ; poids d'or 0,0590 gr.

Trouvé : AU % = 37,3

Calculé pour $Au Cl^4H$, $C^9 H^{18} O^2 N^2$: Au % = 37,45

CHAPITRE V

REDUCTION DU PIPERINO 1 NITRO 2 BUTANE

Nous avons tout d'abord tenté de réduire le pipéridino 1 nitro 2 butane par l'amalgame d'aluminium en solution étherée, méthode qui nous avait fort bien réussi avec les monoamines et les diamines nitrées que nous avions précédemment obtenues; mais ici, nous avons obtenu à côté du piperidino 1 amino 2 butane que nous attendions, un produit de réduction incomplète.

Comme les monoamines nitrées sont plus stables que les diamines nitrées, nous avons pensé utiliser des méthodes de réduction en milieu acide. Le chlorure stanneux chlorhydrique, que nous avons d'abord essayé, ne nous a pas permis d'isoler la diamine avec un rendement acceptable, peut-être à cause de la grande quantité de liquide qui est obligatoirement mise en jeu.

Un essai de réduction du piperidino 1 nitro 2 butane en solution alcoolique ou acétique par l'hydrogène gazeux en présence d'oxyde de platine réduit, selon la méthode catalytique d'ADAMS, ne nous a conduit à aucun résultat positif.

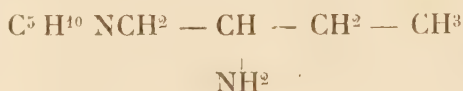
Finalement la réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique gazeux en milieu alcoolique nous a fourni des résultats très satisfaisants. Nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons placé dans un ballon :
pipéridino 1 nitro 2 butane : 14 gr.
poudre de zinc : 28 gr.

alcool absolu : 100 gr.

et nous avons fait passer dans ce mélange un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec, tandis que nous chauffions au bain-marie le ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Quand tout le zinc a été dissous, l'alcool a été chassé, le résidu repris par l'eau, alcalinisé par la potasse, et extrait à l'éther ; la solution étherée séchée sur carbonate de potassium et distillée, nous a donné le pipéridino 1-amino 2- butane



avec un rendement de 63 %. Ce corps distille à 85° sous 18 mm. C'est un liquide huileux, incolore, stable à l'air et à la lumière.

Analyses. — *Dosage d'azote* (DUMAS) : poids de substance : 0,1153 gr.; volume d'azote : 18,2 cc. à 21°; pression barométrique : 764,2 mm. à 22°.

Trouvé : N % = 17,8.

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{N}^2$: N % = 17,9,

Combustion : poids de substance : 0,1930 gr. ; poids de H^2O : 0,2225 gr. ; poids de CO^2 : 0,4896 gr.

Trouvé : C % = 69,21 H % = 12,9.

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{N}^2$: C % = 69,2 H % = 12,8.

Dosage alcalimétrique (en solution alcoolique en présence de Rouge Congo). — Poids de substance : 0,1266 gr.; Vol. HCl N/10 : 16,5 cc. Le poids moléculaire trouvé pour deux fonctions amines est : 153.

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{N}^2$: 156.

Chloraurate. — Nous n'avons pas pu l'obtenir à l'état cristallisé.

Chloroplatinate. — Il a été préparé par mélange des solutions chlorhydriques de chlorure de platine et de

diamine ; le chloroplatinate ne précipite qu'au bout d'un certain temps (24 heures environ). Il recristallise lentement dans l'eau chlorhydrique et se décompose à 177°.

Dosage de platine : poids de substance : 0,2348 gr. ;
poids de platine : 0,0874 gr.

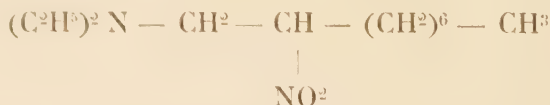
Trouvé : Pt % = 27,9.

Calculé pour $C^9 H^{20} N^2 Pt Cl^6 H^2$: Pt % = 27,9.

CHAPITRE VI

CONDENSATION DU NITRO 1 OCTANE AVEC LA FORMALDEHYDE ET LA DIETHYLAMINE

La méthyloldiéthylamine préparée en mélangeant une solution aqueuse à 33 % de 8 gr. de diéthylamine avec 16 cc. de formol, selon le mode habituel, a été additionnée de 16 gr. de nitro 1 octane. En agitant continuellement, nous avons maintenu le mélange émulsionné pendant 22 heures à 45°. Le produit de la condensation a été extrait à l'éther. Après avoir séché la solution éthérée sur le carbonate de potassium, et l'avoir évaporée, nous avons trouvé 23 gr. d'une huile jaune pâle, à faible odeur basique, qui distilla à 125° sous 5 mm. Nous avons ainsi préparé le diéthylamino 1 nitro 2 nonane



avec un rendement de 97 %

Ce corps est assez sensible à la chaleur et à l'air ; il faut le distiller en atmosphère d'azote sous une pression telle que son point d'ébullition soit inférieur à 130°, sinon il se décompose partiellement.

Analyses. — *Dosage d'azote* (DUMAS) : poids de substance : 0,1826 gr. ; volume d'azote : 17,8 cc. à 20° ; pression barométrique : 755,6 à 21°.

Trouvé : N % = 10,95.

Calculé pour $\text{C}^{13} \text{H}^{28} \text{O}^2 \text{N}^2$: N % = 11,02.

Combustion : poids de substance : 0,1954 gr. ; poids de H^2O : 0,1938 ; poids de CO^2 : 0,4406.

Trouvé : $C\% = 61,5$ $H\% = 11,1$.

Calculé pour $C^{13}H^{28}O^2N^2$: $C\% = 61,4$ $H\% = 11,02$.

Dosage alcalimétrique : (en présence d'hélianthine). — Poids de substance dissoute dans l'alcool : 0,1251 gr. Vol. HCl N/10 : 5,0 cc. Le poids moléculaire trouvé, pour une fonction amine est 250. Théorie : 254.

Chloroplatinate : — Le chlorure d'or n'ayant pas fourni un dérivé bien cristallisé, nous avons préparé le chloroplatinate par mélange des solutions chlorhydriques des quantités correspondant à une molécule de chlorure de platine pour deux molécules de base nitrée.

La recristallisation s'effectue dans l'eau chlorhydrique.

Le point de décomposition est 180° .

Dosage de platine : poids de substance : 0,2831 gr. ;
poids de platine : 0,0598 gr.

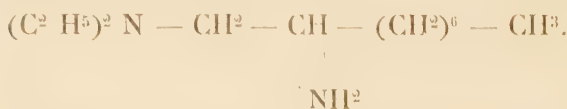
Trouvé : $Pt\% = 21,18$.

Calculé pour $(C^{13}H^{28}O^2N^2)^2PtCl^6H^2$: $Pt\% = 21,25$.

CHAPITRE VII

RÉDUCTION DU DIÉTHYLAMINO 1 NITRO 2 NONANE

Nous avons réduit 21, 6 gr. de diéthylamino 1 nitro 2 nonane en solution étherée par 50 gr. d'aluminium amalgamé. Après lavage de l'alumine formée à l'éther, séchage de cet éther sur carbonate de potassium, et distillation, nous avons obtenu 16, 8 gr. de diéthylamino 1 amino 2 nonane bouillant à 135° sous 15 mm en atmosphère d'azote. Rendement 90 %. C'est une huile incolore, à faible odeur basique, assez stable à l'air et à la lumière. On peut le représenter par la formule :



Analyses : *Dosage d'azote (Dumas)* poids de substance : 0, 1096 gr ; volume d'azote : 12, 5 cc à 21° ; pression barométrique : 762, 6 mm à 19°.

Trouvé : N % = 13,0.

Calculé pour $C^{12} H^{30} N^2$: = 13, 01

Combustion ; poids de substance : 0, 1798 ; poids de H^2O : 0, 2304 gr ; poids de CO^2 : 0, 4796 gr.

Trouvé : C% = 72,8 H % = 14, 3.

Calculé pour $C^{13} H^{30} N^2$: C % = 72, 7 H % = 14,41;

Dosage alcalimétrique (dans l'alcool, en présence de Rouge Congo). Poids de substance : 0,2722; Vol. Hcl, N/10 : 25,6 cc. Le poids moléculaire trouvé pour deux fonctions animées : 220.

Poids moléculaire calculé pour $C^{13} H^{30} N^2$: 215.

Chlorhydrate. Nous l'avons préparé en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution étherée anhydre de diéthylamino 1 amino 2 nonane. C'est un corps solide blanc très hygroscofique.

Dosage de chlore (Volhardt): poids de substance : 0,1341 gr. pour lesquels il a été employé 9,3 cc. de nitrate d'argent décimal.

Trouvé : Cl % = 24,62.

Calculé pour $C^{13} H^{30} N^2, 2HCl$: Cl % = 24,65.

Chloroplatinate. Le chloraurate n'ayant pas cristallisé, nous avons préparé le chloroplatinate ; ce sel s'est formé lentement dans le mélange des solutions chlorhydriques de chlorure de platine et de diamine en quantités équimoléculaires. On le fait recristalliser dans l'acide chlorhydrique ; il se décompose à 210°.

Dosage de platine : poids de substance : 0,2612 gr. ; poids de platine : 0,0815 gr.

Trouvé : Pt % = 31, 2.

Calculé pour $C^{13} H^{30} N^2, Pt Cl_2 H^2$: Pt % = 31, 22.

CHAPITRE VIII

CONDENSATION DU NITRO 1 OCTANE AVEC LA FORMALDEHYDE ET LA PIPERIDINE

Nous avons versé peu à peu en agitant 4,5 gr. de pipéridine dissoute dans 9 gr. d'eau glacée, dans 6 cc d'une solution de formol à 33% également refroidie à 0°. Nous avons ajouté à cette solution de méthylolpipéridine 8 gr. de nitro 1 octane et nous avons agité le mélange pendant 15 heures à 45°. Le pipéridino 1 nitro 2 nonane formé est alors extrait à l'éther et séché sur carbonate de potassium. Après avoir évaporé l'éther, le résidu de 11,2 gr. a été distillé en atmosphère d'azote. On obtient 9 gr. de pipéridino 1 nitro 2 nonane pur bouillant de 158° à 162° sous 5mm. C'est une huile jaunâtre très épaisse, altérable à l'air et à la lumière. Le rendement de cette préparation est de 91%.

Analyses. — *Dosage d'azote (Dumas)*: poids de substance : 0,1410 gr. ; volume d'azote : 13,5 cc. à 18° ; pression barométrique : 762,2mm à 20°.

Trouvé : N% = 10,9

Calculé pour $C^{14}H^{27}O^2N^2$: N% = 10,98.

Combustion : poids de substance : 0,1742 gr. ; poids de H^2O : 0,1668 gr. ; poids de CO^2 : 0,4209 gr.

Trouvé : C% = 65,9 H% = 10,7

Calculé pour $C^{14}H^{27}O^2N^2$: C% = 65,8 H% = 10,6

Dosage alcalimétrique (en solution alcoolique, en présence d'hélianthine). Poids de substance : 0,1625 gr. Vol. HCl N/10: 6,5 cc. Poids moléculaire trouvé pour une

fonction amine : 251

Calculé pour $C^{14} H^{27} O^2 N^2$: 255

Chloroplatinate. — Il se forme lentement par mélange des solutions chlorhydriques de 1 gr. de chlorure de platine et de 1,2 gr. de base nitrée. Il se décompose à 135°.

Dosage de platine : poids de substance : 0,2863 ; poids de platine : 0,0650 gr.

Trouvé : Pt % = 21,1

Calculé pour $[(C^{14} H^{27} O^2 N^2)]$, $^2Pt Cl^6H^2$: Pt % = 21,2

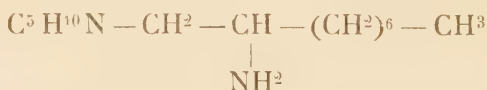
CHAPITRE IX

RÉDUCTION DU PIPERIDINO 1 NITRO 2 NONANE

La méthode de réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique gazeux en milieu alcoolique que nous avons trouvée la meilleure pour le pipéridino 1 nitro 2 butane, donne également de bons résultats avec le pipéridino 1 nitro 2 nonane.

Nous avons placé dans un ballon :
pipéridino 1 nitro 2 nonane : 13,3 gr.
zinc en poudre : 28 gr.
alcool absolu : 200 cc.

Nous avons fait passer à chaud un courant d'acide chlorhydrique sec ; après disparition du zinc, l'alcool a été chassé, le résidu alcalinisé par la potasse, extrait à l'éther et séché sur carbonate de potassium. Le solvant une fois chassé a laissé un résidu qui, distillé en atmosphère d'azote, a fourni, bouillant à 200° sous 18mm, 8gr. de pipéridino 1 amino 2 nonane



ce qui correspond à un rendement de 70%.

Analyses : *Dosage d'azote (Dumas)* : poids de substance : 0,1783 gr. ; volume d'azote : 15,2 cc à 17° ; pression barométrique : 771,4mm à 17°,5.

Trouvé : N% 12,5

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}$: N% = 12,4

Combustion : poids de substance : 0,2024 gr. ; poids de H_2O : 0,2413 ; poids de CO_2 : 0,5514

Trouvé : C% = 74,36 H% = 13,3

Calculé pour (C¹⁴ H²⁰ N²) : C% = 74,4 H% = 13,28

Dosage alcalimétrique. — (En présence de Rouge Congo).

Poids de substance : 0,2304 gr. Vol. HCl N/10 : 20,8cc.

Le poids moléculaire trouvé pour deux fonctions amines est = 222.

Calculé pour C¹⁴ H²⁰ N² : 226

Chloroplatinate. — Par mélange des solutions chlorhydriques de chlorure de platine et de pipéridino 1 amino 2 nonane en quantités équimoléculaires, il se précipite presque immédiatement une colle qui après un certain temps cristallise. Après recristallisation dans l'alcool chlorhydrique, les cristaux se décomposent à 155°.

Dosage de platine : poids de substance : 0,2567 ; poids de platine : 0,0785 gr.

Trouvé : Pt% = 30,6

Calculé pour C¹⁴ H²⁰ N², Pt Cl⁶ H² : Pt% = 30,67

QUATRIEME PARTIE

ESSAIS DE CONDENSATION AVEC LA FORMALDÉHYDE ET LA DIÉTHYLAMINE DE CARBURES POSSÉDANT LE GROUPEMENT CH-NO^2 , DU PHÉNYLNITROMÉTHANE ET DU DINITRO 2.4 TOLUÈNE

Généralités

Nous avons condensé jusqu'ici des corps nitrés possédant deux hydrogènes mobiles lorsque le groupement NO^2 est lié à un radical méthyl ou un hydrogène mobile lorsque cette fonction nitrée est rattachée à un radical méthylène. Il était intéressant de tenter les condensations de carbures possédant un seul hydrogène près du groupe NO^2 , avec la formaldéhyde et la diéthylamine.

Nous avons utilisé pour nos essais le nitro 3 pentane et le mononitrocyclohexane, que nous avons réussi à préparer, malgré d'assez grandes difficultés. Nos tentatives de condensation de ces carbures avec la méthylol-diéthylamine sont restées infructueuses.

Nous avons d'autre part essayé de réaliser en série aromatique la condensation d'un carbure nitré sur un groupe méthylène avec le formol et la diéthylamine, condensation qui, en série grasse, conduisait avec d'excellents rendements aux amines nitrées. Le phénylnitrométhane nous paraissait devoir jouir d'une grande activité réactionnelle vis-à-vis du formol et de la diéthylamine,

puisque un des hydrogènes du groupe méthylénique est remplaçable par un atome de sodium.

D'autre part nous pensions qu'il serait peut-être possible de faire entrer en jeu avec le formol et la diéthylamine les atomes d'hydrogène portés par le groupe méthyle du 2.4 dinitrotoluène.

Cependant, pas plus avec le phénylnitrométhane qu'avec le 2.4 dinitrotoluène, nous n'avons pu réaliser la condensation souhaitée avec le formol et la diéthylamine.

CHAPITRE I

ESSAI DE CONDENSATION DU NITRO 3 PENTANE AVEC LA MÉTHYLOLDIÉTHYLAMINE.

Le nitro 3 pentane avait été préparé par BEWAD (1) à partir de $C Cl^3 NO^2$ et du zinc méthyle en solution éthérée.

Nous avons préparé le nitro 3 pentane selon la méthode habituelle de préparation des carbures aliphatiques nitrés, à partir de l'acide bromodiéthylacétique et du nitrite de sodium ; nous avons opéré avec des solutions très concentrées, pour empêcher autant que possible la formation d'alcool tertiaire. Nous avons ainsi obtenu le carbure nitré désiré avec un rendement qui atteint à peine 5 %.

Nous avons voulu condenser à froid 3 gr. de nitro 3 pentane avec 2 gr. de méthyloldiéthylamine en solution aqueuse à 33 %. Aucune réaction ne s'est produite ; en chauffant au bain-marie, nous n'avons pas obtenu un meilleur résultat. Nous avons retrouvé finalement le nitropentane et un peu de goudron.

(1) J. Pr. (2) 63, p. 203.

CHAPITRE II

ESSAI DE CONDENSATION DU MONONITROCYCLOHEXANE AVEC LA MÉTHYLOLDIETHYLAMINE.

Pour préparer le mononitrocyclohexane, nous avons tout d'abord tenté de nitrer le cyclohexane par chauffage avec de l'acide nitrique de différentes concentrations, et en présence de nitrate d'aluminium, selon les indications de BEILSTEIN, KURBATOW, et NAMETKIN ; mais nous n'avons pas obtenu ainsi le résultat escompté.

Nous avons réussi la nitration du cyclohexane en utilisant la méthode de MARKHOWNIKOW (1) : on place dans chacun des tubes scellés que l'on chauffera simultanément pendant 11 heures à 115° dans un bain d'huile :

Cyclohexane pur : 5 cc. et acide nitrique $d = 1,2$: 25 cc. Le fond du tube scellé doit être particulièrement bien renforcé et recuit. La partie supérieure du tube que l'on scelle doit être renforcée et terminée par un long tube capillaire ; en effet à la fin de l'opération la pression dans le tube est considérable, et si la décompression des gaz renfermés ne se fait pas lentement, il se produit à l'ouverture du tube une onde explosive qui le brise.

Après ouverture, le contenu du tube est extrait à l'éther ; on lave la solution éthérée au carbonate de sodium, et on sèche sur du sulfate de sodium ; on est en possession de 2,4 gr. de produit lorsque le solvant a été chassé. Ce liquide fournit par distillation 1,9 gr. de mononitrocyclohexane bouillant à 109° sous 40 mm.

Pas plus que le nitro 3 pentane, le mononitrocyclohexane ne réagit avec la méthyloldiéthylamine.

(1) A, 302, p 15.

CHAPITRE III

ESSAIS DE CONDENSATION DU PHÉNYLNITROMÉTHANE ET DU DINITRO 2.4 TOLUÈNE AVEC LA FORMALDÉHYDE ET LA DIÉTHYLAMINE

Nous avons préparé le phénylnitrométhane nécessaire à nos condensations suivant deux méthodes différentes : l'une, simple, mais donnant un produit souillé d'impuretés qui rendent la distillation difficile ; l'autre plus délicate, mais fournissant du phénylnitrométhane très pur avec un assez bon rendement.

Le premier mode opératoire que nous avons utilisé est celui qui découle du brevet couvrant la préparation du nitrophénylnitrométhane (1) :

On chauffe, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, 2 Kg de toluène avec 1Kg d'acide nitrique de densité 40° Bé pendant 10 heures à reflux. La liqueur est décantée, lavée par agitation mécanique avec une solution de carbonate de sodium; le phénylnitrométhane est précipité sous la forme de son sel de sodium par addition de lessive de soude concentrée. On essore le mieux qu'il est possible, on acidifie, on extrait à l'éther. Cet éther est séché puis chassé. Le résidu, fortement coloré, pèse 174 gr. Il est indistillable dans le vide de la trompe à mercure. Il nous a fallu le distiller par petites portions à la pompe électrique à huile pour éviter toute décomposition brusque. Nous avons obtenu finalement 52 gr. de phénylnitrométhane bouillant à 118°-119° sous 16 mm.

La seconde méthode, qui nous a donné d'emblée du phénylnitrométhane pur, est celle de WILISCENUS et GRUTZ-

(1) FRIEDLANDER 1910-1912 p. 158.

NER (1). On prépare de l'éthylate de potassium par dissolution de 40 gr. de potassium dans 150 gr. d'alcool éthylique dans un ballon en Pyrex surmonté d'un très bon réfrigérant métallique. On ajoute à cette liqueur environ 200 gr d'éther anhydre, on refroidit dans la glace, et on ajoute par petites portions un mélange d'une molécule d'éther phénylacétique et d'une molécule de nitrate d'éthyle. On obtient rapidement un précipité blanc-jaunâtre. Onessore, après un contact de 12 heures, le dérivé potassé du phénylnitrométhane. On le purifie en le dissolvant dans l'alcool absolu, et en le reprecipitant par l'éther anhydre. Ces cristaux sont ensuite dissous dans l'eau, et la solution est acidifiée. On obtient ainsi après extraction à l'éther et distillation, 37 gr.2 de phénylnitrométhane pur provenant de 73 gr. de son sel potassé.

Un premier essai, de condensation du phénylnitrométhane avec une solution aqueuse de méthyloldiéthylamine n'ayant pas donné de résultat positif, nous avons attribué cet insuccès au défaut d'homogénéité du mélange. Pour y remédier, nous avons opéré en milieu anhydre.

Nous avons préparé la méthyloldiéthylamine anhydre à partir d'une solution aqueuse à 33 % de 30 gr. de diéthylamine et de 40 cc. d'une solution de formol à 33 %. Le méthylol a été isolé de sa solution aqueuse par saturation de celle-ci avec le carbonate de potassium, (2) extraction à l'éther, et évaporation de l'éther dans le vide à froid. Cette méthyloldiéthylamine anhydre a été refroidie à 0° et additionnée de 13 gr. de phénylnitrométhane ; nous avons laissé ensuite ce mélange pendant 18 heures à lui-même, puis il a été acidifié et extrait à l'éther. Nous avons récupéré ainsi 5 gr. 6 de phénylnitrométhane. Le mélange a été ensuite alcalinisé par la potasse, et l'éther d'extraction a laissé un résidu coloré, pesant 25 gr. 4. En le chauff-

(1) Ber. 42 p. 1932.

(2) Loc. citée.

fant dans le vide au bain-marie, nous avons distillé 3 gr.2 de méthylène-bisdiéthylamine. Le reste était indistillable. Il a été réduit par l'amalgame d'aluminium en solution étherée. Des 13 gr. de produit réduit, 2 gr. distillèrent entre 100° et 110° sous 5 mm. Le reste était une résine. Vu les points d'ébullition, ce corps ne pouvait pas être le résultat de la condensation du phénylnitrométhane.

Nous n'avons pas davantage obtenu de condensation en chauffant au bain-marie à 50° un mélange de phénylnitrométhane et de formol dans lequel nous avons fait couler goutte à goutte de la diéthylamine afin de former la méthyloldiéthylamine en quantité juste suffisante pour une condensation immédiate.

Dans un autre essai qui consista à chauffer le phénylnitrométhane avec le formol et le chlorhydrate de diéthylamine pendant 40 heures à 100°, aucune réaction ne se produisit, et nous avons retrouvé les corps initiaux.

Nous avons repris avec le dinitrotoluène 2.4, le formol et la diéthylamine, cette même série d'essais. Les résultats ont été constamment négatifs.

CINQUIÈME PARTIE

SUBSTITUTION DE DIFFÉRENTS GROUPES AMINÉS DANS LES AMINES NITRÉES

Généralités

DUDEN, BOCK et RIED (1) avaient remarqué qu'en traitant le bisdiméthylaminonitropropane par l'eau d'aniline, la diméthylamine était libérée et se trouvait remplacée par l'aniline ; ces auteurs obtenaient finalement le dianilininonitropropane.

Nous avons cherché à généraliser cette réaction surprenante. Nous avons d'abord voulu l'étendre aux différentes amines nitrées que nous avons préparées, puis nous avons essayé de remplacer l'aniline par une autre amine aromatique. Parmi celles que nous avons expérimentées, nous avons constaté que seules l'aniline et la paratoluidine sont susceptibles de réagir avec le bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane. Avec le diéthylamino 2 nitro 1 butane on obtient la substitution du groupe diéthylamino avec la paratoluidine seulement. Cette dernière base ne réagit pas sur le pipéridinonitrobutane, ni sur le diéthylaminonitrononane et le pipéridinonitrononane. Ajoutons qu'il nous a toujours été impossible d'obtenir cette curieuse réaction de substitution des groupements aminés à partir d'une polyamine. Il semble que ce soit la présence d'un groupe nitré qui rende possible cette substitution.

(1) Ber. 38 (1905) II p. 2036.

CHAFITRE I

SUBSTITUTION DE DIFFÉRENTS GROUPES AMINÉS DANS LE BISDIÉTHYLAMINO 1.3 NITRO 2 PROPANE

§ 1 Substituton de l'aniline

DUDEN avait employé dans ses essais de substitution du diméthylaminonitropropane, l'eau d'aniline. Nous avons employé dans les nôtres l'aniline pure fraîchement distillée. Deux molécules d'aniline sont ajoutées à une molécule de bisdiéthylamino 1. 3 nitro 2 propane et on amorce la réaction en chauffant le mélange au bain-marie à 65° pendant deux heures. Puis on abandonne la réaction à elle-même dans l'obscurité pendant trois jours. Au bout de ce temps, on essore le précipité formé : c'est le dianilinonitropropane qui avait été obtenu par DUDEN à partir du diméthylaminonitropropane, corps solide jaune fondant à 150°, et qu'il est possible de faire recristalliser dans le toluène.

A partir de 25 gr. d'aniline et de 27 gr. de base nitrée, nous avons obtenu 13, 7 gr. de dianilinonitropropane et un produit goudronneux.

§ 2. Paratoluidine

On chauffe pendant six heures à 70° : 5 gr de paratoluidine pure avec 5 gr. de bisdiéthylamino 1. 3 nitro 2 propane. Après refroidissement, il y a prise en masse presque complète ; la diéthylamine est chassée au bain-marie bouillant, et on reprend le résidu par le toluène bouillant. Par refroidissement il y a dépôt de paillettes jaunes de diparatoluidinonitropropane, et dans le toluène restent en solution la paratoluidine libre et la diéthylamine li-

bérée qui n'avait pas pu être totalement chassée auparavant. Le rendement est de 60 % en produit pur fondant à 181° avec décomposition.

Analyses. — *Dosage d'azote* (DUMAS) : poids de substance : 0,0769 gr ; volume d'azote : 16, 2cc à 18° ; pression barométrique : 759, 8 à 21°

Trouvé : N % = 14,1

Calculé pour $C^{17}H^{21}O^2N^3$: N % = 14,07.

Combustion : poids de substance : 0,1771 gr ; poids de H^2O : 0,1109 gr ; poids de CO^2 : 0,4437 gr.

Trouvé : H % = 7,01 C % = 68,4.

Calculé pour $C^{17}H^{21}O^2N^3$: H % = 7,02 C % = 68,3.

Réduction du diparatoluidino 1.3 nitro 2 propane

Vu la faible solubilité de ce corps dans l'éther, et son assez grande stabilité, nous avons employé la méthode de réduction au chlorure stanneux et à l'acide chlorhydrique. Nous avons dissous 18, 1 gr. de diparatoluidino 1.3 nitro 2 propane dans 260 cc d'acide chlorhydrique pur. et nous avons ajouté à cette solution une dissolution de 128 gr. de chlorure stanneux cristallisé dans 130 cc d'acide chlorhydrique pur ; on laisse en contact pendant 12 heures, puis on chauffe pendant 10 heures à 70°. Ce mélange a été alors alcalinisé par une lessive de potasse. Il se forme un précipité de 9,2 gr. qu'on essore et qu'on fait recristalliser dans le toluène. Le diparatoluidino 1.3 amino 2 propane ainsi formé fond à 112° au bain de mercure.

Analyses. — *Dosage d'azote* (DUMAS) : poids de substance : 0,1041 gr. ; volume d'azote : 14,0 cc. à 17° ; pression barométrique : 758, 2 à 18°.

Trouvé : N % = 15, 57.

Calculé pour $C^{17}H^{23}N^3$: N % = 15, 58.

Combustion : poids de substance : 0,1986 gr ; poids de H^2O : 0,1576 gr ; poids de CO^2 : 0,5563 gr ;

Trouvé : C % = 75,8 H % = 8,88.

Calculé pour $C^{17} H^{23} N^3$: C % = 75,5 H % = 8,88.

Dosage alcalimétrique : poids de substance : 0,3075 dissous dans l'alcool et neutralisés en présence de bleu de bromophénol par 11,36 cc d'acide chlorhydrique décimormal. Le poids moléculaire calculé d'après ces chiffres est de 272. La théorie indique pour $C^{17} H^{23} N^3$: 269.

Nous remarquons que cette triamine se dose ici comme monobasique ; le bleu de bromophénol vire vraisemblablement après neutralisation de la fonction amine primaire.

§ 3. Ortho anisidine

Nous avons chauffé pendant douze heures à 65° un mélange de 5 gr de bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane avec 5,4 gr d'ortho anisidine. On constate la mise en liberté d'environ 1gr de diéthylamine, mais le résidu de l'opération est un goudron ; nous ne pouvons pas affirmer d'une façon certaine que la diéthylamine mise en liberté provient d'un déplacement partiel par l'ortho anisidine.

§ 4. Benzylamine

Nous avons chauffé pendant 12 heures au bain-marie à 65° un mélange de 2,1 gr de base nitrée avec 2 gr. de benzylamine ; nous avons retrouvé 1 gr de diéthylamine libre. Pour tous les autres points cette réaction est identique à notre essai précédent.

§ 5 Naphtylamine

Nous avons mélangé 5,2 gr de bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane avec 6,2 gr. d'naphtylamine, et nous avons maintenu le tout pendant 12 heures à 65°. Nous avons trouvé les mêmes résultats que pour les deux essais que nous venons de relater.

§ 6 Autres amines

Avec la paranitraniline, la méthylaniline, et la diphenylamine, on n'observe aucune mise en liberté de diéthylamine.

CHAPITRE II

REMPLACEMENT DE LA DIÉTHYLAMINE PAR LA PARATOLUIDINE DANS LA MOLÉCULE DU DIÉTHYLAMINO 1 NITRO 2 BUTANE

Nous avons constaté que l'aniline qui se substitue à la diéthylamine dans la molécule du bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane, ne réagit aucunement sur le diéthylamino 1 nitro 2 butane, tandis que la substitution cherchée s'effectue avec la paratoluidine.

Nous avons chauffé au bain-marie un mélange de 40 gr. de diéthylamino 1 nitro 2 butane avec 30 gr. de paratoluidine, afin de réaliser, par fusion de la paratoluidine, un mélange intime entre les deux corps mis en présence ; puis nous avons abandonné le tout à lui-même pendant quarante huit heures. Au bout de ce temps, nous avons chassé *dans le vide* la diéthylamine ; le résidu cristallise : on le reprend par le toluène bouillant qui laisse déposer par refroidissement des paillettes jaunes de paratoluidinonitrobutane, fondant à 68° (rendement : 50 %). Il est indispensable de chasser la diéthylamine dans le vide, sous peine d'avoir une résine qui se refusera ensuite à cristalliser.

Analyses. — *Dosage d'azote (Dumas)* : poids de substance ; 0,1462 gr. ; volume d'azote : 18,2 cc. à 17° ; pression barométrique : 762,8 mm à 21, 5°

Trouvé : N % = 14,15

Calculé pour $C^{11} H^{16} O^2 N^2$: N % = 14,21

Combustion : poids de substance : 0,1357 gr. ; poids de H^2O : 0,0982 gr ; poids de CO^2 : 0,3051 gr,

Trouvé : C % = 61,3 H % = 8,1

Calculé pour $C^{11} H^{16} O^2 N^2$: C % = 61,5 H % = 8,1

Réduction du paratoluidino 1 nitro 2 butane.

Comme le paratoluidinonitrobutane est facilement soluble dans l'éther, nous avons utilisé pour sa réduction la méthode à l'amalgamé d'aluminium. 11 gr. de cette base nitrée ont été réduits en solution étherée par 25 gr. d'aluminium amalgamé. L'éther laisse 7 gr. de cristaux blancs qu'on fait recristalliser dans le toluène. On a alors des paillettes blanches fondant à 83°.

Analyses. — *Dosage d'azote (Dumas)* : poids de substance : 0,1198 gr ; volume d'azote : 16,5 cc. à 18° ; pression barométrique : 760,8 mm à 20°.

Trouvé : N % = 15,69

Calculé pour $C^{11} H^{12} N^2$: N % = 15,72

Combustion : poids de substance : 0,1754 gr ; poids de H^2O : 0,1597 gr. ; poids de CO^2 : 0,4761 gr.

Trouvé : C % = 74,05 H % = 10,2

Calculé pour $C^{11} H^{18} N^2$: C % = 74,1 H % = 10,11

CONCLUSIONS

Nous allons ci-dessous résumer brièvement les résultats de nos recherches.

Nous avons étudié tout d'abord la condensation du nitrométhane avec la formaldéhyde et les amines. Nous n'avons réussi qu'avec une amine secondaire aliphatique, en l'occurrence la diéthylamine. La condensation s'est effectuée entre une molécule de nitrométhane d'une part, deux molécules de formol et deux molécules de diéthylamine, d'autre part. Nous avons ainsi obtenu une diamine nitrée possédant deux fonctions amine tertiaire. DUDEN BOCK et RIED, et Louis HENRY, avaient obtenu un corps analogue avec la diméthylamine et la pipéridine, deux hydrogènes seulement du nitrométhane entrant en jeu. De plus, Louis HENRY a décrit un « produit de réaction mélangé » qui correspondait à l'addition d'une molécule de formol à l'hydrogène resté libre du nitrométhane; dans aucun cas nous n'avons obtenu un tel corps.

Lorsque nous avons condensé le nitrométhane et la méthyloldiéthylamine, avec ou sans excès de formol, où lorsque nous avons fait réagir le triméthylolnitrométhane sur la diéthylamine, nous avons toujours obtenu le bis-diéthylamino 1.3 nitro 2 propane $[(C^2H_5)^2N - CH_2]^2 CH NO_2$, et dans ces deux cas avec un rendement théorique. Ces deux condensations ont été réalisées à basse température. Lorsque nous avons condensé le nitrométhane avec le formol et le chlorhydrate de diéthylamine en chauffant le mélange pendant cinq heures à 65°, nous avons obtenu le même bisdiéthylamino 1.3 nitro 2 propane, mais avec un rendement très amoindri qui est dû vraisemblablement à la grande sensibilité de la base nitrée vis-à-vis de la chaleur.

Nous pouvons rapprocher nos condensations entre le nitrométhane, le formol, et une amine secondaire, de celles, très nombreuses, que MANNICH et ses élèves ont réalisées au cours de ces dernières années et qui ont conduit à la préparation d'aminocétones, à partir du formol, d'une amine, et d'un corps possédant une fonction cétonique. M. TSÉOU HÉOU FÉO (1) qui a fait réagir un certain nombre d'alcoyl-quinoléines avec le formol et diverses amines, a montré que la « réaction de MANNICH » pouvait être étendue à des corps quelconques, mais possédant un atome d'hydrogène mobile, et susceptibles de se condenser avec une aldéhyde. Citons également les condensations entre des phénols, le formol et une amine qui ont été réalisées d'abord par BAEYER, puis tout récemment par M. J. DÉCOMBE (2). Le mécanisme de ces condensations est encore incertain, MANNICH et TSÉOU pensent que la méthylolamine d'abord formée élimine une molécule d'eau avec l'hydrogène mobile d'un corps antagoniste. Récemment K. BODENDORF et G. KOVALEWSKI (3) dans l'intention d'éclairer le mécanisme des condensations de MANNICH, ont étudié la réaction entre une amine secondaire (diéthylamine et pipéridine), la formaldéhyde, et d'une part, l'antipyrine, d'autre part la cyclohexanone. Des quantités équimoléculaires d'antipyrine, de formol et d'amine, sous forme libre, ou d'antipyrine et de méthylolamine, ou encore d'antipyrine, de formol et de chlorhydrate d'amine, ont été laissées en contact à la température ambiante pendant le même temps. Ces auteurs ont trouvé les meilleurs rendements lorsque la condensation est faite avec le chlorhydrate de l'amine, et le formol; les plus mauvais rendements étant obtenus par l'emploi de la méthylolamine préalablement formée. De même, la condensation de la cyclohexanone avec

(1) Cr. t. 192 p. 1242.

(2) Cr. t. 196 p. 866.

(3) Arc. der. Pharm. Février 1933, p. 101.

l'amine et le formol libres a été plus avantageuse que la condensation de cette même cétone avec la méthylolamine préalablement formée. BODENDORF et KOWALEWSKI en ont conclu que la formation d'une méthylolamine (qui réagira ensuite avec la cétone) n'est pas la première phase de la condensation. Selon ces auteurs, une cétone-alcool peut réagir avec une amine, et constituer par suite le produit intermédiaire de la condensation, à condition que cette oxycétone puisse perdre une molécule d'eau ; on a affaire, alors, à l'addition de l'amine sur la double liaison du corps méthylénique formé.

En ce qui concerne les condensations du nitrométhane avec le formol et la diéthylamine, et celles, du même genre, que nous avons effectuées avec les homologues du nitrométhane, lorsque nous les avons réalisées à partir de la méthylolamine préalablement préparée, elles ont conduit aux bases nitrées avec un rendement voisin de la théorie. Si on se base comme BODENDORF et KOWALEWSKI, sur des considérations de rendement pour adopter tel ou tel mécanisme de réaction, il paraît logique d'admettre, comme l'ont fait MANNICH et TSÉOU, que la formation de la méthylolamine correspond vraiment à la première phase des condensations de ce type.

Et cependant il est remarquable de constater que le même rendement quantitatif en base nitrée s'obtient lorsqu'on met deux molécules de diéthylamine libre en présence du triméthylolnitrométhane. Nous nous trouvons ainsi dans l'impossibilité de préciser le mécanisme exact de ces condensations.

Lorsque nous avons condensé des carbures aliphatiques homologues du nitrométhane avec les méthylolamines, nous avons obtenu des monoamines nitrées : un seul hydrogène du carbure nitré entré en jeu ; nous sommes ici en contradiction avec Louis HENRY qui dit avoir obtenu le dipipéridinonitrobutane. Nous avons seulement remarqué que lors que le poids moléculaire du

carbure nitré augmente, la vitesse de la réaction diminue, mais le rendement reste toujours voisin de la théorie.

Enfin, lorsque nous avons tenté de faire réagir des carbures aliphatiques possédant le groupement $=\text{CHNO}^2$, nous nous sommes heurtés à une impossibilité. D'autre part, il ne nous a pas été possible non plus d'obtenir la condensation du phénylnitrométhane avec le formol et la diéthylamine.

Nous basant sur cet ensemble de faits, nous pouvons formuler cette règle générale : Si, dans le molécule d'un carbure aliphatique nitré, l'atome de carbone auquel est fixé le groupe NO^2 porte n atomes d'hydrogène, le nombre de molécules de formol et d'amine qu'il est susceptible de fixer simultanément est égal à $n-1$.

Lorsque, voulant généraliser cette réaction, nous avons remplacé les amines secondaires aliphatiques par des amines secondaires aromatiques, et des amines primaires, l'ammoniac ou ses dérivés, nous n'avons pas réussi. Les condensations ne se sont pas faites avec les chlorhydrates de ces bases. Nous avons également échoué lorsque nous avons voulu remplacer la formaldéhyde par d'autres aldéhydes de poids moléculaire supérieur.

Notons que MANNICH et ses élèves ont pu faire entrer en réaction certaines cétones avec le formol et des amines primaires, grasses et aromatiques, et avec le chlorhydrate d'ammoniaque. M. TSÉOU HÉOU FÉO est arrivé aussi à condenser la quinaldine avec le formol et l'éthylamine.

La réduction des diverses amines nitrées que nous avons préparées nous a fourni une triamine 1.2.3 et des diamines 1.2 possédant une fonction amine primaire, et une fonction amine tertiaire, avec de bons rendements. Il est possible de rendre tertiaires toutes les fonctions de ces polyamines en alcoylant à l'azote selon la méthode de SKITA, ainsi que nous l'avons fait. Nous avons mis en

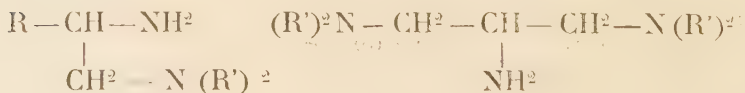
évidence les différences de basicité qui existent entre les fonctions amine primaire et les fonctions amine tertiaire, par des dosages appropriés.

Enfin l'action de l'acide nitreux naissant sur le bis-diéthylamino 1.3 amino 2 propane a donné le bisdiéthylamino 1.3 nitrosoamino 2 propane, $\text{NO-NH}[\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, que nous croyons être le premier dérivé nitrosé de la fonction amine primaire connu à ce jour en série aliphatique.

Afin d'étendre à la série cyclique la série des polyamines, nous avons généralisé la substitution d'arylamines primaires dans la molécule des amines et diamines grasses nitrées. Nous avons ainsi obtenu des amines nitrées aromatiques possédant une ou deux fonctions amine secondaire, dont la réduction a fourni les polyamines désirées. Nous n'avons pu substituer ainsi que des amines primaires à des amines secondaires ; quand le poids moléculaire de l'amine nitrée est trop élevé, la substitution ne se fait plus.

Enfin le radical qui, dans l'amine nitrée initiale, rend le remplacement des radicaux aminés possible, est certainement NO^2 . En effet, les polyamines provenant de la réduction d'amines nitrées substituables, n'ont pas pu donner lieu à une substitution dans les mêmes conditions.

Enfin, au point de vue pratique, il résulte de nos recherches que la condensation des carbures aliphatiques nitrés en position 1, avec le formol et une amine secondaire grasse, et la réduction ultérieure de l'amine nitrée obtenue, est une méthode simple et avantageuse pour préparer les diamines 1. 2 ou les triamines 1. 2. 3 primaires tertiaires de types :



Au cours de nos recherches, nous avons préparé les composés suivants, qui, à notre connaissance, n'étaient pas encore connus :

bis diéthylamino 1. 3 nitro 2 propane
son chloroplatinate
bis diéthylamino 1. 3 amino 2 propane
dichloroplatinate
trichloroplatinate
dichloraurate
trichlorhydrate
dérivé paranitrobenzoylé
tripicrate
tri diéthylamino 1. 2. 3 propane
trichloroplatinate
bis diéthylamino 1. 3 nitrosoamino 2 propane
son chloraurate,
diéthylamino 2 nitro 1 butane
son chloroplatinate
diéthylamino 2 amino 1 butane
son chloroplatinate
chlorhydrate du dérivé benzoylé
pipéridino 2 nitro 1 butane
son chloraurate
son chloroplatinate
pipéridino 2 amino 1 butane
son chloroplatinate
diéthylamino 2 nitro 1 nonane
son chloroplatinate
diéthylamino 2 amino 1 nonane
son chloroplatinate
son dichlorhydrate
pipéridino 2 nitro 1 nonane
son chloroplatinate
pipéridino 2 amino 1 nonane
son chloroplatinate

diparatoluidino 1.3 nitro 2 propane
diparatoluidino 1.3 amino 2 propane
paratoluidino 1 nitro 2 butane
paratoluidino 1 amino 2 butane.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure des pH sur une faible quantité de liquide.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 Juin 1933.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.
